

2802

48

BERICHTE
aus dem
INSTITUT FÜR MEERESKUNDE
an der
CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT · KIEL

Nr. 291

**Chlorierte Schadstoffe in Schweinswalen
(*Phocoena phocoena*):**

**Verteilung, Akkumulation und Metabolismus
in Abhängigkeit von der Struktur**

DOI 10.3289/IFMLBER_291

von

Regina Bruhn

1997



Kopien dieser Arbeit können bezogen werden:
Institut für Meereskunde an der Universität Kiel
Abt. Meereschemie
Düsternbrooker Weg 20
D-24105 Kiel

ISSN 0341-8561

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. C. Duinker danke ich herzlichst für die Möglichkeit, diese Arbeit im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes "Untersuchungen an Kleinwalen als Grundlage eines Monitorings" durchführen zu können, das rege Interesse am Fortgang der Arbeit und die stets wohlwollende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. O. Wassermann danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Besonders herzlicher Dank gilt Herrn Gert Petrick, der mir die CB-Analytik beibrachte und in häufigen Diskussionen und mit ehrlicher Kritik sehr zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Frau Marlies Zornow möchte ich für die tatkräftige Hilfe bei der Aufarbeitung der Proben sowie für die sehr gute und freudebringende Zusammenarbeit herzlichst danken.

Herrn Dr. N. Kannan bin ich für die wertvollen Anregungen in zahlreichen Diskussionen und die Einführung in die Geheimnisse der Faktorenanalyse dankbar.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts und die Hilfe in organisatorischen Fragen sei Herrn Dr. Detlef Schulz-Bull besonders gedankt. Herrn Sven Utschakowski danke ich für die geduldige Hilfe bei Computerproblemen, Herrn Sven Macholl für das unermüdliche Kopieren zahlreicher Literaturzitate. Frau Ute Weidinger gilt mein besonderer Dank für das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit. Für die aufheiternden Gespräche möchte ich Frau Anette Lembrecht und Herrn Dr. Thomas Blanz danken.

Den Mitarbeitern der Abteilung Meereschemie und hier besonders noch einmal der PCB-Gruppe sei für das herzliche Arbeitsklima gedankt.

Allen Teilnehmern an den Wal- und Seehundsektionen im Institut für Haustierkunde danke ich für die zuverlässige Probennahme. Den Mitarbeitern des Kleinwalprojektes möchte ich außerdem für die Überlassung von Daten danken. Insbesondere danke ich Dr. Ursula Siebert für die unermüdliche Auskunftsbereitschaft und Dr. Ralph Tiedemann sowie Dr. Bodgan Blechert für die Einführung in die Statistik.

Dem Grönländischen Institut für Naturressourcen, Kopenhagen, danke ich für die Möglichkeit, Proben von grönländischen Schweinswalen untersuchen zu können.

Herrn Dr. Pfander gilt mein Dank für seinen engagierten Einsatz bei der Blutprobennahme von Beifängen.

Für die Dioxin- und Furan-Analytik möchte ich mich bei Herrn Dr. Kees Olie, Universität von Amsterdam, bedanken. Frau Dr. Barbara Santer, Max-Planck-Institut für Limnologie Plön, bot mir die Möglichkeit, die Lipidanalysen in ihrem Labor durchzuführen. Hierfür sei ihr herzlichst gedankt.

Dem Land Schleswig-Holstein sowie dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Freunden und meiner Familie möchte ich danken, daß sie mich in anstrengenden Zeiten aufmunterten und motivierten. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinen Eltern, die mich stets auf vielfältige Weise unterstützt haben.

Abstract

Harbour porpoises are the most common cetaceans in the German North and Baltic Sea. Their population size has declined during the last decades. Beside the accidental catch, the depletion of food sources and the disturbance by marine traffic, organic contaminants are discussed as a possible reason for their decreasing number. Organochlorines such as chlorobiphenyls, chlorinated pesticides, dibenzodioxins und dibenzofurans are ubiquitous, anthropogenic environmental contaminants. Due to their lipophilicity and persistence they accumulate in the fatty tissues of marine mammals. These contaminants are supposed to be partly responsible for reproductive and immunological abnormalities in marine mammal populations.

In the framework of the project "Investigations on small cetaceans as a basis for a monitoring-programme", which was financed by the federal Ministry of Science and Technology, investigations on organochlorines in harbour porpoises from the North Sea, Baltic Sea and the west coast off Greenland were carried out.

Methodical studies were done: Five analytical methods for the lipid separation were compared and the homogeneous distribution of the contaminants in liver and blubber samples was checked.

51 individual CBs and CB groups, 6 chlorinated pesticides (HCB, α -HCH, γ -HCH, p,p'-DDT and the metabolites p,p'-DDE and p,p'-DDD) were analysed in blood, brain, liver and blubber samples of harbour porpoises. Altogether 60 porpoises of different age and sex from the 3 regions were investigated. Chemical data (on a lipid weight basis) were obtained by single and multidimensional GC-ECD after extraction of the samples with n-hexane, clean-up with alumina and HPLC. Furthermore the composition of the lipid classes were determined by TLC-FID.

This thesis documents for the first time the actual chlorinated contaminants levels in porpoises from the 3 regions on the basis of a detailed data set. This helps to understand several problems :

- * The contents and patterns of the chlorinated contaminants in blubber samples of the subadult harbour porpoises varied significantly between the 3 regions. Especially the levels and patterns of the arctic animals were obviously different from those of the North Sea and Baltic Sea animals. Possible explanations are the input of organochlorines to the arctic by atmospheric and oceanic circulation, potential new sources nearby the arctic and regional differences in the metabolic capacity of the harbour porpoises.

The three populations could be clearly separated on the basis of CB pattern. Principal component analysis was used to demonstrate the differences. This result confirms the previous assumption that the North Sea and Baltic Sea populations are indeed separate.

- * The investigations on contaminant levels and patterns between different age groups confirm the elimination of organochlorines during the reproductive cycle of female whales. The preferred elimination of lower chlorinated CBs through the blood and milk could be explained through octanol-water-partition-coefficients.
- * The almost identical CB pattern in blood, brain, liver and blubber samples of an animal support the pharmacokinetic model of equilibrium distribution between the organs.

The contaminants levels varied between different organs of an animal despite the fact that the contents were represented on a total lipid weight basis and on a neutral lipid weight basis, respectively. The result that lipophilic organic contaminants preferably accumulate in the blubber is in contradiction to published reports.

- * The investigations on the CB metabolism show clearly, that harbour porpoises possess activity of CYP2B enzymes and that the animals are able to metabolize CB with m,p vic. Hs and 0-2 o-Cl. But not all CB within the same structural class are metabolised at the same rate. However, the number of metabolizable congeners in harbour porpoises could be increased.

Moreover regional variations in the biotransformation capacity of the harbour porpoises are visible. For the first time it observed that porpoises from the Baltic Sea are able to biotransform CB with m,p vic. Hs and 3-4 o-Cl. Whereas arctic porpoises show in general only a weak CB metabolism. A possible explanation of this phenomena is the low contaminant burden of the arctic animals.

The results suggest a concentration-dependant and a concentration-independent mechanism of the biotransformation.

- * The results of the PCDD and PCDF analysis showed that these contaminants compared with CBs contribute less to the sum of toxicity equivalents. Consequently the CBs are more important for the risk assessment.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung..... 1

 1.1 Einleitung und Problemstellung..... 1

 1.2 Chlorierte Biphenyle..... 3

 1.3 Chlorierte Pestizide, polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane..... 7

 1.4 Der Schweinswal (*Phocoena phocoena*) 11

 1.5 Zusammenhang zwischen organischen Schadstoffen und Schweinswal-
 populationen..... 16

2 Material und Methoden..... 19

 2.1 Probenmaterial..... 19

 2.2 Probenaufarbeitung..... 20

 2.2.1 Vorbereitende Arbeiten..... 21

 2.2.2 Extraktion 22

 2.2.3 Auswahl eines Verfahrens zur Lipidabtrennung..... 23

 2.2.4 HPLC..... 25

 2.3 Gaschromatographie..... 25

 2.3.1 Allgemeines und Elektroneneinfang-Detektor (ECD)..... 25

 2.3.2 Eindimensionale Gaschromatographie 27

 2.3.3 Identifizierung und Quantifizierung..... 27

 2.3.4 Multidimensionale Gaschromatographie (MDGC)..... 30

 2.3.4.1 Prinzip..... 30

 2.3.4.2 Siemens Sichromat II 31

 2.3.4.3 Fisons MCSS..... 32

 2.3.4.4 Identifizierung und Quantifizierung..... 34

 2.3.5 Blindwert der Gesamtprozedur 36

 2.3.6 Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Methode 37

 2.4 Bestimmung der Lipidklassen 39

 2.4.1 TLC-FID 39

 2.4.2 Durchführung der Analysen 40

 2.4.3 Identifizierung und Auswertung..... 41

 2.5 Dibenzo-p-dioxin- und Dibenzofurananalytik..... 42

 2.6 Statistische Methoden..... 43

 2.7 Homogenität der Schadstoffverteilung in Leber- und Speckproben..... 44

3 Ergebnisse	47
3.1 Regionaler Vergleich	47
3.1.1 Schadstoffgehalte	47
3.1.2 Schadstoffmuster	49
3.2 Vergleich innerhalb eines Seegebietes	52
3.2.1 Schadstoffgehalte	52
3.2.2 Schadstoffmuster	54
3.3 Vergleich der Gehalte zwischen verschiedenen Organen eines Schweinswals	57
3.3.1 Schadstoffgehalte	57
3.3.2 Schadstoffmuster	61
3.4 Lipide	65
3.4.1 Lipidextraktion	65
3.4.2 Lipidzusammensetzungen	66
4 Diskussion	67
4.1 Bewertung der erhobenen Daten	67
4.1.1 Analytische Aspekte	67
4.1.2 Vergleich mit Literaturdaten	68
4.2 Regionaler Vergleich	71
4.2.1 Chlorbiphenyle und chlorierte Pestizide in grönländischen Schweinswalen	71
4.2.1 Subpopulationsabgrenzung anhand der Schadstoffmuster	74
4.3 Reproduktionsbedingte Unterschiede innerhalb eines Seegebietes	76
4.4 Schadstoffverteilung innerhalb eines Schweinswals	79
4.5 Metabolismus von Chlorbiphenylen	83
4.5.1 Allgemeines und metabolische Gruppen	83
4.5.2 Metabolische Steigungen und Box-Plots	86
4.5.3 Konzentrationsabhängiger CB-Metabolismus	92
4.5.4 Literaturvergleich	94
4.6 Toxizitätsäquivalente	96
5 Zusammenfassung	99
6 Literatur	102

Anhang

1 Einführung

1.1 Einleitung und Problemstellung

Der Bestand des Schweinswals (*Phocoena phocoena*), die am häufigsten gesichtete Walart in deutschen Gewässern (Bohlken et al., 1993), ist in den letzten Jahrzehnten weit zurückgegangen. Als Ursachen hierfür werden neben dem historischen Walfang (Schulze, 1996) die Überfischung des Herings als eine der Hauptbeutearten, die Zunahme des Schiffsverkehrs, der unbeabsichtigte Beifang in der Fischerei sowie die Belastung mit Schadstoffen diskutiert (Reijnders 1992, Morena, 1993). Von großer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang chlorierte Biphenyle, Pestizide sowie Dibenzodioxine und Dibenzofurane. Diese zu den persistenten Chlorkohlenwasserstoffen gehörenden Substanzen sind ubiquitär nachweisbar und akkumulieren im Fettgewebe der Wale (Muir et al., 1990, 1992b, Duinker et al., 1989, Westgate et al., im Druck). Als Auswirkungen der Schadstoffe auf den Gesundheitszustand der Meeressäuger werden Beeinträchtigungen der Reproduktion und des Immunsystems diskutiert (Reijnders, 1986, Béland et al., 1993, Ross et al., 1996).

Die Bundesrepublik Deutschland hat sich verpflichtet, Vorkehrungen gegen den Beifang sowie Schutzmaßnahmen und Forschungen durchzuführen, um den Bestand des als gefährdet eingestuftten Schweinswals zu sichern. Mit diesem Hintergrund wurde 1994 das vom Bundesministerium für Forschung, Bildung und Technologie geförderte Vorhaben "Untersuchungen an Kleinwalen als Grundlage eines Monitorings" begonnen. Die vorliegende Dissertation wurde zum großen Teil im Rahmen des Teilprojektes "Untersuchungen zur Aufnahme, Verteilung und zu möglichen Effekten von organischen Schadstoffen in Schweinswalen" durchgeführt und beschäftigt sich mit den wissenschaftlichen Fragestellungen dieses Projektes.

Ziel der Arbeit war, die aktuelle Schadstoffbelastung und -zusammensetzung in Schweinswalen der deutschen Nord- und Ostseeküste sowie als Vergleichsgruppe aus westgrönländischen Gewässern erstmals anhand eines ausführlichen, zuverlässigen Datensatzes zu dokumentieren. Hierfür sollten an Blut-, Gehirn-, Leber- und Speckproben von Schweinswalen folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

- * Identifizierung und Quantifizierung von chlorierten Biphenylen (alle in den Proben vorkommende Kongenere) und chlorierten Pestiziden (HCB, α -HCH, γ -HCH, p,p'-DDT und seine Metaboliten p,p'-DDD, p,p'-DDE),
- * Identifizierung und Quantifizierung koeluerender CB mittels multidimensionaler Gaschromatographie,
- * Bestimmung der Lipidklassenzusammensetzung in den Organextrakten mittels TLC-FID.

Dabei waren methodische Vorarbeiten zu berücksichtigen:

- * Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Lipidabtrennung,
- * Überprüfung der homogenen Schadstoffverteilung in Leber- und Speckproben.

Anhand der ermittelten Schadstoffgehalte und -zusammensetzungen sollten folgende Fragestellungen bearbeitet werden:

- * Regionaler Vergleich: Wie sind Unterschiede in den Gehalten und Zusammensetzungen der Speckproben zu erklären? Kann mittels Schadstoffdaten die Vermutung unterstützt werden, daß Schweinswale der Nordsee und Ostsee getrennten Subpopulationen angehören?
- * Wie hängen die Schadstoffgehalte und -zusammensetzungen der Speckproben vom Alter und Reproduktionsstatus der Tiere ab?
- * In welchem Zusammenhang stehen die Schadstoffgehalte und -zusammensetzungen in Organproben mit denen im Speck, in dem ca. 90 % der Gesamtschadstoffbelastung eines Wales gespeichert sind? Hat die Lipidzusammensetzung einen Einfluß auf die Gehalte?
- * Untersuchung des CB-Metabolismus in Schweinswalen.: Zeigen Schweinswale CYP2B-Aktivität? Gibt es regionale Unterschiede?
- * Risikoabschätzung: Welche Schadstoffgruppe ist für eine Abschätzung der Belastung von Schweinswalen von relativ größerer Bedeutung: Dibenzo-p-dioxin- und Dibenzofurane oder Chlorbiphenyle?

1.2 Chlorierte Biphenyle

Chlorierte Biphenyle (CB) gehören wie polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) sowie chlorierte Pestizide (z. B. DDT, HCH γ -HCH und HCB) zu den persistenten Chlorkohlenwasserstoffen anthropogenen Ursprungs. Sie sind ubiquitär nachweisbar und akkumulieren aufgrund ihrer hohen Lipophilie im Fettgewebe von Organismen.

Struktur

Chlorierte Biphenyle bestehen aus 2 über eine Einfachbindung miteinander verbundene Phenylringe, an denen 1 bis 10 Wasserstoffatome durch Chlor substituiert sind (Abb. 1). Theoretisch sind 209 Kongenere möglich (Hutzinger et al., 1974). Da die Synthese einiger CB energetisch ungünstig ist, setzen sich die technischen Gemische nur aus ca. 130 verschiedenen Kongeneren zusammen (Schulz et al., 1989). Die Stellung der Chloratome wird nach den IUPAC-Regeln beziffert. Ballschmitter und Zell (1980, korrigiert nach Schulz et al., 1989) führten eine vereinfachte Nomenklatur ein, in der die CB nach steigendem Chlorierungsgrad geordnet und von 1-209 durchnummeriert werden. Diese Nomenklatur wurde in der vorliegenden Arbeit übernommen. Im folgenden werden die Begriffe chlorierte Biphenyle für Einzelkongenere und polychlorierte Biphenyle (PCB) für technische Gemische verwendet.

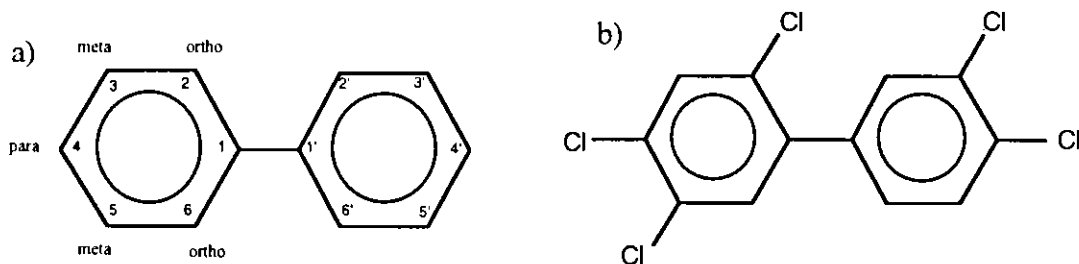


Abb. 1: a) Biphenyl-Grundkörper und b) Struktur des 2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (CB 118).

Herstellung, Eigenschaften und Verwendung

Chlorierte Biphenyle sind ausschließlich synthetisch produzierte Substanzen, die zum ersten Mal von Schmidt und Schulz (1881) dargestellt wurden und seit 1929 industriell erzeugt werden. Die PCB-Synthese erfolgt aus Biphenyl und Chlor unter katalytischer Wirkung von Eisen- bzw. Eisenchloridkatalysatoren. Als Verunreinigungen entstehen polychlorierte Dibenzofurane und Terphenyle. Die kommerziellen Produkte sind komplexe Gemische unterschiedlichen Chlorgehalts (21-68 %). Handelsnamen sind z. B. Clophen (Bayer, Deutschland), Aroclor (Monsanto, USA), Phenochlor (Prodelec, Frankreich) und Kanechlor (Kanegafuchi, Japan) (Hutzinger et al., 1974). Das weltweite Produktionsmaximum wurde Anfang der 70er Jahre mit jährlich 50000 Tonnen erreicht (Addison, 1983). Die gesamte Weltproduktion wird von Tanabe (1988) auf $1,2 \times 10^6$ Tonnen geschätzt. Nachdem die ubiquitäre Verbreitung und das Gefährdungspotential

der PCB in der Umwelt erkannt worden waren, ist die Herstellung in einigen Ländern eingestellt worden (1977: USA, 1983: BRD).

CB haben unterschiedliche physiko-chemische Eigenschaften. Im allgemeinen gilt, daß mit zunehmendem Chlorierungsgrad der Siedepunkt und die Fettlöslichkeit ansteigen und der Dampfdruck sinkt. PCB sind u. a. aufgrund ihrer schweren Entflammbarkeit, chemischen Inertheit, Temperaturbeständigkeit und niedrigen Herstellungskosten in vielen technischen Bereichen eingesetzt worden. So wurden sie u. a. als Weichmacher in Kunststoffen und Lacken, Dielektrikum in Kondensatoren, Hydraulikflüssigkeit, Flammenschutzmittel und als Träger für Insektizide verwendet.

Extreme Nachteile der CB liegen in ihrer hohen Persistenz und Bioakkumulationsfähigkeit. Sie besitzen eine chronische Toxizität und haben promovierende Eigenschaften in dem Mechanismus der Kanzerogenese (Safe, 1994).

Eintrag in die Umwelt

Tanabe (1988) schätzt, daß 31 % der gesamten Weltproduktion in die Umwelt eingetragen und 4 % vernichtet worden sind. 65 % befinden sich noch in alten elektrischen Systemen oder auf Deponien und werden nach und nach freigesetzt. Der Eintrag in die Umwelt und die Verbreitung der CB erfolgen durch Verdampfung oder Auswaschen und Verfrachtung mit Aerosolen oder an Staubpartikel adsorbiert. Der atmosphärische Transport wird als Haupteintragsweg in die offenen Ozeane angesehen (Bidleman et al., 1981, Duinker und Bouchertall, 1989) und gilt als wichtigste Ursache für die Kontamination der Arktis und Antarktis (Ottar, 1981, Hargrave et al., 1992). Der Nordatlantik wird mit über 50 % aller CB-Vorkommen in der Umwelt als Hauptsenke angesehen (NAS, 1979). Etwa 40 Jahre nach Produktionsbeginn wurden chlorierte Biphenyle zum erstenmal von Jensen (1966) in Umweltproben nachgewiesen. Bedingt durch ihre globale Verteilung können die Schadstoffe heute in der Luft, im Wasser, im Sediment und in allen Stufen der marinen und terrestrischen Nahrungskette nachgewiesen werden (z. B. Muir et al., 1988, Hargrave et al., 1988, Schulz-Bull et al., 1995).

Metabolismus und Toxikologie

Der CB-Metabolismus stellt für Säuger einen wichtigen Weg dar, CB auszuschcheiden (Sipes und Schnellmann, 1987). Die mischfunktionellen Cytochrom P450-Monooxygenasen (Cytochrom P 450 = P450 oder CYP) stellen das für diese Biotransformation bedeutende Enzymsystem dar. Es umfaßt eine Superfamilie von bis heute 150 identifizierten Isoenzymen, die nach internationaler Übereinkunft mit der Abkürzung CYP, einer arabischen Zahl für die Familie, dann mit einem Großbuchstaben für die Unterfamilie und schließlich mit einer weiteren arabischen Zahl für das individuelle Enzym gekennzeichnet werden, z. B. CYP1A1 (Nerbert et al, 1991). Die Wechselwirkungen zwischen P450-Monooxygenasen und CB in unterschiedlichen Arten des Tierreiches

sind Gegenstand zahlreicher Studien. Beispiele hierfür sind die Untersuchungen von Serciano et al. (1992) an Austern, von Rozemajder et al. (1992) an Eiderenten, von Sleiderink et al. (1995) an der Scholle, von Murk et al. (1994) an Schweinswalen, Seehunden und Ratten sowie von White et al. (1994) in Mikrosomen des Belugawals.

P450-Enzyme sind hauptsächlich an das glatte endoplasmatische Retikulum gebunden (Hauptwirkungsort: Leber) und katalysieren die Phase I des oxidativen Abbaus zahlreicher endogener (z. B. Steroide, Fettsäuren) und xenobiotischer Stoffe (z. B. PAH, CB) (Nebert und Gonzalez, 1987). Der Metabolismus dieser Stoffe wird in Phase I und II gegliedert. Phase I umfaßt die Übertragung eines Sauerstoffatoms (Monooxygenase) auf die metabolisierbare Substanz (Hydroxilierung oder Epoxidierung) bei gleichzeitiger Reduktion des zweiten Sauerstoffatoms unter Bildung von Wasser (Mischfunktion). In der anschließenden Phase II erfolgt über die eingebaute funktionelle Gruppe die enzymatische Konjugation an endogene hydrophile Moleküle (z. B. Glutathion). Aus der Reaktion von CB-Epoxiden mit Glutathion können so Methylthioether entstehen, die zu Methylsulfonmetaboliten oxidiert werden (Bakke et al., 1982). Durch diese Biotransformation werden hydrophilere Substanzen gebildet, die leichter ausgeschieden werden. Die Metaboliten können im Vergleich zur Ausgangsverbindung ein geringeres oder aber auch erhöhtes toxisches Potential besitzen: So können intermediär gebildete Epoxide z. B. Addukte mit der DNA bilden (Oesch, 1994). Verringerte Werte von Vitamin A und Thyroxin im Plasma von Ratten und Mäusen werden auf die Wirkung eines Metaboliten von CB 77 zurückgeführt (Brouwer et al., 1986).

Der Metabolismus der CB, für den die Enzyme CYP1A1 und CYP2B1 verantwortlich sind, hängt von strukturellen Kriterien der CB-Moleküle ab. Die An- oder Abwesenheit von vicinalen H-Atomen in ortho-meta und/oder meta-para Position sowie die ortho-Cl Substitution der CB beeinflusst den Metabolismus (Boon et al., 1987, 1994). Dieses Struktur-Aktivitäts-Modell sowie die dadurch bedingte Einteilung der CB in 5 Klassen wird in Kap. 4.5 ausführlich beschrieben.

CB besitzen neben der Substrateigenschaft auch induzierende Wirkung auf das P450-System. Ein Struktur-Aktivitäts-Prinzip wird für diese Funktion folgendermaßen beschrieben: Kongenere, die in beiden para-Positionen und in mindestens 2 meta-Positionen Chlorsubstituenten sowie keine ortho-Cl-Atome aufweisen, sind wie 3-Methylcholanthren reine CYP1A Induktoren (MC-Typ). Diese Moleküle können eine planare Konformation (koplanare CB) einnehmen und zeigen das gleiche Induktionsmuster wie 2,3,7,8-TCDD (z. B. CB 77, 126, 169). CB mit dem eben beschriebenen Substitutionsmuster sowie einem oder mehreren ortho-Cl-Atome wirken abnehmend CYP1A-induzierend und zunehmend CYP2B-induzierend. Die zunehmende ortho-Cl Substitution schränkt die freie Drehbarkeit um die Hauptverbindungsachse ein. Eine planare Anordnung der Ringe wird durch eine erhöhte Energiebarriere erschwert bzw. unmöglich (Cullen und Kaiser, 1984). Phenobarbital stellt einen Vertreter der reinen CYP2B-Induktoren dar, so daß

der Begriff PB-Typ Induktion oder PB-Typ Enzym gebräuchlich ist (Safe et al., 1985, McFarland und Clarke, 1989).

Der Mechanismus der CYP1A Induktion wurde intensiv untersucht und wird wie folgt angenommen (Abb. 2): Initialer Schritt stellt die Bindung der Liganden (koplanare CB, 2,3,7,8-TCDD) an den cytosolischen Ah-Rezeptor dar (Poland et al., 1982). Es kommt zu einer Verlagerung des aktivierten Komplexes vom Cytoplasma in den Zellkern und zur Bindung an Dioxinempfindliche Elemente (Dioxin-reponsive Elements, DRE). Dies führt zu einer verstärkten Transkription mehrerer Gene. Im Cytosol löst die mRNA die Synthese der P450-Enzyme aus (Sagunski, 1994). Die Folge ist eine Vielzahl biologischer Effekte, wie z. B. die Modulation des Steroidmetabolismus und des Gehaltes der Schilddrüsenhormone. Die Aktivitäten der CYP1A und CYP2B Enzyme werden in den Lebermikrosomen u.a. durch die CYP1A-katalysierte Deethylierung von Ethoxyresorufin (Ethoxyresorufin-o-deethylase, EROD) und die CYP2B-katalysierte Depentylierung von Pentoxyresorufin (PROD) nachgewiesen.

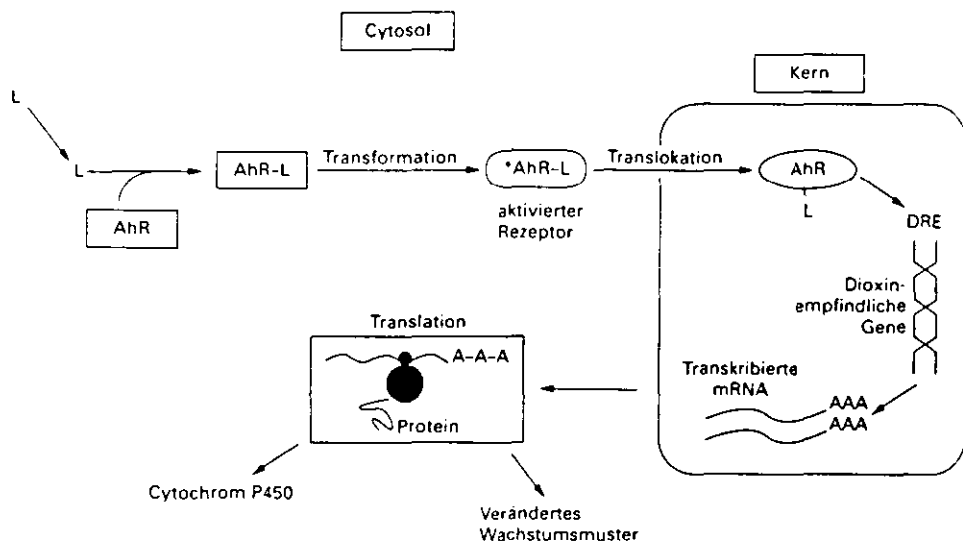


Abb. 2: Modell zum möglichen Wirkmechanismus der CYP1A Induktion (aus Sagunski, 1994), L: Ligand z. B. koplanare CB, 2,3,7,8-TCDD.

CB können zudem als Inhibitoren der P450-Enzyme fungieren. Diese Wirkung wurde für CB-77 in bezug auf das CYP1A Enzym beobachtet (Gooch et al., 1989, Boon et al., 1992b).

CB zeichnen sich durch eine geringe akute (LD_{50} (an Ratten getestet): 1010 mg/kg) und eine hohe chronische Toxizität aus (BGA, 1983). Symptome einer akuten PCB-Intoxikation wurden 1968 bei der sogenannten Yusho-Krankheit sichtbar, an der zahlreiche Japaner durch das Konsumieren von PCB-kontaminiertem Reisöl erkrankten. Symptome der Vergiftung sind u. a. (Safe, 1987):

- Chlorakne
- Überpigmentierung einzelner Hautpartien

- Leberfunktionsstörungen
- Lungenfunktionsstörungen.

Bei einer chronischen PCB-Belastung stehen Enzyminduktion, reproduktions-, neuro- und immuntoxische Effekte im Vordergrund (Ludewig et al., 1993). In neueren Untersuchungen konnte auch für den neurotoxikologischen Wirkmechanismus der CB ein Struktur-Aktivitäts-Modell aufgestellt werden. So wird der cellulläre Ca^{2+} -Transport durch nicht-koplanare in ortho-Position substituierte CB gestört. CB 52, 128 und 153 stellen Kongenere dar, die durch diesen Mechanismus neurotoxikologisch wirksam sind. Berücksichtigt man die z. T. sehr hohen Gehalte dieser CB in Umweltproben, so muß das zu einer neuen Bewertung des Gefährdungspotentials chlorierter Biphenyle führen (Safe, 1994, Kodavanti et al., 1995, 1996).

Eine Möglichkeit zur Risikoabschätzung von CB-Gemischen sowie Einzelkongeneren wird durch sogenannte Toxizitätsäquivalente (TEQ) gegeben. Hierbei wird die Toxizität eines CB mittels Toxizitätsfaktor (TEF) relativ zu der des 2,3,7,8-TCDD angegeben (Multiplikation der TEF mit den Gehalten ergibt die TEQ). Grundlage der TEF-Entwicklung stellt der gemeinsame Wirkmechanismus (basierend auf der Kopplung an den Ah-Rezeptor) der Dioxine und Chlorbiphenyle dar. Die Faktoren werden durch den Vergleich der aus in-vitro und in-vivo Studien ermittelten ED_{50} -Werte toxikologischer Effekte (u. a. Körpergewichtsverlust, Thymusatrophie und Enzyminduktion) ermittelt (Safe, 1990). In Tabelle 1 ist eine Aufstellung einiger CB-Toxizitätsfaktoren enthalten (Ahlborg et al., 1994). CB 126 und 169 stellen danach die CB mit der größten Toxizität.

Tabelle 1: Toxizitätsfaktoren einiger non-, mono- und di-ortho-Cl CB (Ahlborg et al., 1994). Strukturelle Kriterien der CB mit hohen TEF: Cl-Substitution in 4,4'- sowie mindestens 2 para-Positionen, möglichst geringe ortho-Cl-Substitution.

Cl-Substitutionstyp	CB-Nr.	Cl-Substitutionsmuster	TEF
Non-ortho	77	3,3',4,4'	0.0005
	126	3,3',4,4',5	0.1
	169	3,3',4,4',5,5'	0.01
Mono-ortho	105	2,3,3',4,4'	0.0001
	118	2,3',4,4',5	0.0001
	156	2,3,3',4,4',5	0.0005
	157	2,3,3',4,4',5'	0.0005
	189	2,3,3',4,4',5,5'	0.0001
Di-ortho	170	2,2',3,3',4,4',5	0.0001
	180	2,2',3,4,4',5,5'	0.00001

1.3 Chlorierte Pestizide, polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane

Neben den Chlorbiphenylen wurden aus der Reihe der Chlorkohlenwasserstoffe die Pestizide p,p'-DDT (plus p,p'-DDE und p,p'-DDD), HCB sowie α - und γ -HCH untersucht, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

p,p'-DDT, p,p'-DDE und p,p'-DDD

DDT (Dichlordiphenyl-trichlorethan) ist das erste und bekannteste Pestizid vom Typ der Chlorkohlenwasserstoffe. Es wirkt als Kontakt-, Fraß- und Atemgift bei zahlreichen Insekten und wird besonders bei der Bekämpfung von Seuchenüberträgern vor allem im subtropischen und tropischen Klima angewandt (u. a. Malaria, Schlafkrankheit) (Thier und Frehse, 1986). In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung eines technischen DDT-Gemisches enthalten. Hauptbestandteil ist das p,p'-DDT (Abb. 3). Die DDT-Metaboliten DDE (Dichlordiphenyl-dichlorethen) und DDD (Dichlordiphenyl-dichlorethan) sind nur als Verunreinigungen enthalten (Melnikov, 1971).

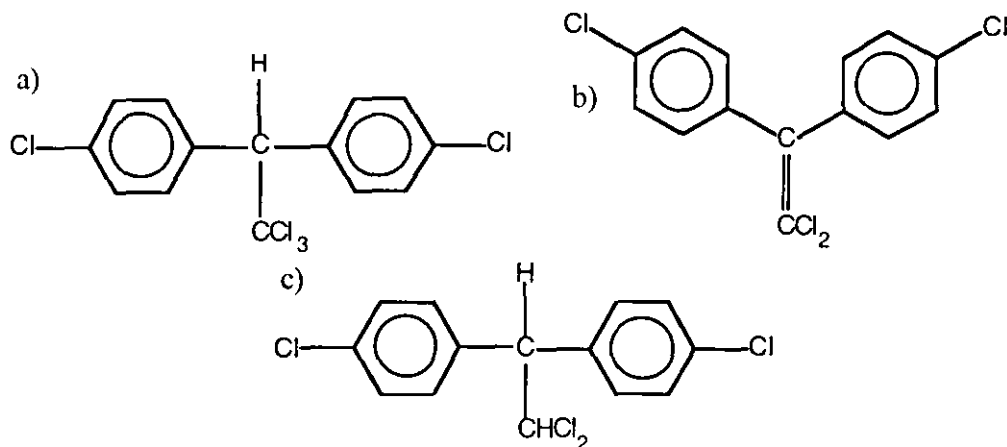


Abb. 3: Strukturen von a) p,p'-DDT, b) p,p'-DDE und c) p,p'-DDD.

Tabelle 2: Zusammensetzung eines technischen DDT-Gemisches (Melnikov, 1971).

Substanz	Anteil (%)
p, p'-DDT	77.1
o, p'-DDT	14.9
p, p'-DDD	0.3
o, p'-DDD	0.1
p, p'-DDE	4
o, p'-DDE	0.1
unidentifiziert	3.5

DDT, DDD und DDE sind lipophile persistente Substanzen, die in der Nahrungskette akkumulieren und ähnliche Verteilungsmechanismen in der Umwelt wie die Chlorbiphenyle besitzen. Sie haben u. a. Auswirkungen auf den Ca-Stoffwechsel von Vögeln. Die Reduktion der Eischalendicke und dadurch bedingte erhöhte Embryosterblichkeit wird als Hauptursache für den Rückgang der Greifvogelpopulationen in Nordeuropa verantwortlich gemacht (Hernandez et al., 1988). DDT und im stärkeren Maße DDE sind Induktoren der P450-Monooxygenasen (Kleinow et al., 1987). Die Erkenntnis über Persistenz, Akkumulationsfähigkeit sowie schädigende Wirkungen führten in vielen Staaten zu Reglementierungen bzw. Anwendungsverböten (BRD: 1978). In vielen Drittweltländern wird das Insektizid hingegen in großem Umfang gegen Anopheles, den Malariaüberträger, eingesetzt (Schmidt, 1986).

In der vorliegenden Arbeit werden p,p'-DDT, -DDD und -DDE zur Vereinfachung kurz als DDT, DDE und DDD bezeichnet.

Hexachlorbenzol (HCB)

HCB (Abb. 4) wurde im Vergleich zu anderen Pestiziden nur im geringen Maße als Fungizid in der Landwirtschaft eingesetzt, vielmehr gelangt es als Abfall- und Nebenprodukt von chemischen Erzeugnissen durch Abwässer in die Umwelt. Es wird geschätzt, daß ca. 90 % des heute in der Umwelt vorhandenen HCB aus industriellen Abfällen stammen (Thier und Frehse, 1986). HCB ist lipophil, aufgrund seiner Molekülstruktur schwer abbaubar und induziert Cytochrom P450 Monooxygenasen (Fossi et al., 1989). Es ist wie DDT und Chlorbiphenyle ubiquitär nachweisbar.

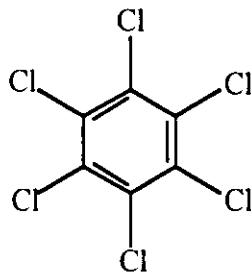


Abb. 4: Struktur von Hexachlorbenzol.

1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (HCH)

Nach dem Verbot von DDT wurde verstärkt HCH (genauer γ -HCH) als Insektizid eingesetzt. HCH umfaßt eine Gruppe von 8 Stereoisomeren, von denen 5 im technischen HCH enthalten sind. Zu 15 % besteht das Gemisch aus γ -HCH (aaaaee, a = axial, e = äquatorial, s. Abb. 5), 10 % aus β -HCH (eeeeee) und 60 % aus α -HCH (aaeeee, chiral, s. Abb. 5). γ -HCH ist das einzige insektizid-wirksame Isomer und wird deshalb aus dem Isomerengemisch meist isoliert.

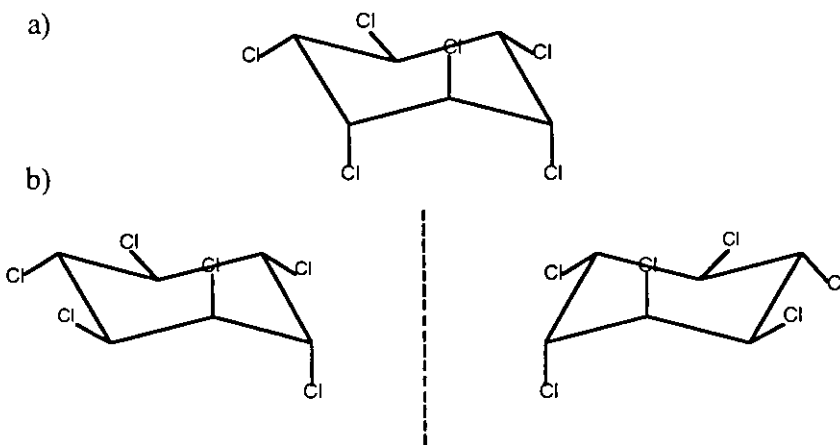


Abb. 5: Struktur von a) γ -HCH und b) α -HCH (chiral).

α - und β -HCH besitzen im Gegensatz zum γ -HCH ein hohes toxisches Potential für höhere Wirbeltiere, zu dem neurotoxische Effekte gehören (Schmidt, 1986). γ -HCH kann mikrobiell in das α -Isomer überführt werden (Hühnerfuß et al., 1992). Für technisches HCH gilt in Deutschland seit 1988 ein Anwendungsverbot, γ -HCH darf eingeschränkt weiter eingesetzt werden. In Indien stellt HCH mit 50 % des jährlichen Gesamtverbrauchs das am meisten verwendete Insektizid dar.

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (Dioxine, PCDD) und Dibenzofurane (Furane, PCDF) gehören zu der Gruppe der lipophilen, persistenten Chlorkohlenwasserstoffe, die ubiquitär in der Umwelt nachweisbar sind. Abb. 6 stellt die PCDD- und PCDF-Grundkörper dar. Die Wasserstoffatome der Positionen 1-4 und 6-9 können durch Chlor substituiert sein. So ergeben sich 210 mögliche Kongenere (75 Dioxine, 135 Furane) unterschiedlicher physiko-chemischer Eigenschaften. Mit steigendem Chlorierungsgrad nehmen z. B. Wasserlöslichkeit und Dampfdruck ab. PCDD und PCDF werden nicht als kommerzielle Produkte hergestellt, sondern entstehen in Verbrennungsprozessen und als Verunreinigungen bei verschiedenen industriellen Prozessen. Quellen stellen u. a. Abfallverbrennungsanlagen, Hausfeuerungsanlagen, Industriebetriebe wie papierherstellende und metallverarbeitende Betriebe dar. Organische Biozide wie Pentachlorphenol und PCB waren mit PCDD und PCDF verunreinigt. In allen genannten Prozessen entsteht ein Spektrum möglicher Dioxine und Furane (Safe und Hutzinger, 1990).

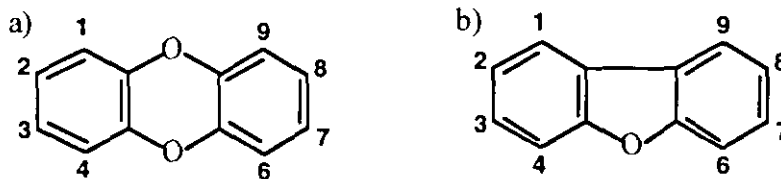


Abb. 6: a) PCDD- und b) PCDF-Grundkörper.

Kongenere mit vicinalen Wasserstoffatomen (vic. H) werden in biologischen Systemen schnell metabolisiert. 2,3,7,8-substituierte PCDD und PCDF reichern sich aufgrund dieser fehlenden vic. H hingegen in der Nahrungskette an. Dioxine und Furane besitzen eine hohe akute und chronische Toxizität. Symptome sind u. a. starke Gewichtsabnahme (wasting syndrome), Chlorakne, Thymusatrophie und Lebervergrößerung. Die Substanzen wirken immunsuppressiv, reproduktionstoxisch und kanzerogen. Die molekularen Mechanismen der Dioxin- und Furanwirkung in Organismen sind nicht vollständig geklärt. Viele Autoren gehen jedoch davon aus, daß die meisten Effekte auf die Bindung an den Aryhydrocarbon (Ah)-Rezeptor und der daraus folgenden Induktion von CYP1A-Enzymen beruhen (s. Kap.1.2) (Safe et al., 1990).

Um die toxikologische Wirkungsstärke von PCDD/PCDF-Gemischen bewerten zu können, wurden, wie in Kap. 1.2 bei den CB beschrieben, sogenannte Toxizitätsfaktoren (TEF) eingeführt. Die relative toxische Wirkungsstärke der einzelnen Kongenere wird hierbei auf das am stärksten wirksame 2,3,7,8-TCDD bezogen. Tabelle 3 gibt die sogenannten internationalen TEF der 2,3,7,8-substituierten PCDD und PCDF wieder. Aus den TEF, multipliziert mit den jeweiligen Gehalten, ergeben sich Toxizitätsäquivalente (TEQ), die für ein Gemisch unter der Annahme der additiven Wirkung aufsummiert werden (Zorge et al., 1989).

Tabelle 3: Internationale Toxizitätsfaktoren der 2,3,7,8-substituierten PCDD und PCDF (Zorge et al., 1989).

PCDD/PCDF	TEF
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-H6xCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.001

1.4 Der Schweinswal (*Phocoena phocoena*)

In Nord- und Ostsee kommen 17 verschiedene Kleinwalarten vor. Am häufigsten ist der Schweinswal (*Phocoena phocoena*), gefolgt vom Weißschnauzendelphin (*Lagenorhynchus albirostris*), Weißseitendelphin (*Lagenorhynchus acutus*) und dem Großen Tümmler (*Tursiops truncatus*). Nach Mohr (1962) ist der Schweinswal die einzige in deutschen Gewässern, insbesondere in der Ostsee, wirklich heimische Art.

Klassifizierung

Die Familie der Schweinswale (*Phocoenidae*) gehört zur Überfamilie der Delphinartigen (*Delphinoidea*) und zur Unterordnung der Zahnwale (*Odontoceti*). Diese wird wiederum neben den Bartenwalen (*Mysticeti*) der Ordnung der Walfische (*Cetacea*) zugeordnet (Robineau und Klima, 1994). Die Familie der Schweinswale gliedert sich in drei Gattungen, denen neben der Art der Schweinswale, *Phocoena phocoena* (Linnaeus, 1758), 5 weitere gesicherte Arten zugeordnet

werden (s. Abb. 8) (Schulze, 1996). Die Art der Schweinswale wird weiterhin in drei voneinander abgetrennte Populationen aufgeteilt. Dieses sind die Unterarten (Schulze, 1996):

Phocoena phocoena phocoena (Linnaeus, 1758): Nordatlantik

Phocoena phocoena relicta Abel, 1905: Schwarzes Meer

Phocoena phocoena vomerina Gill, 1895: Nordpazifik.

Phocoena phocoena phocoena ist die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Unterart, die im Volksmund auch unter den Namen Braunfisch, Meerschwein oder Kleiner Tümmler bekannt ist.

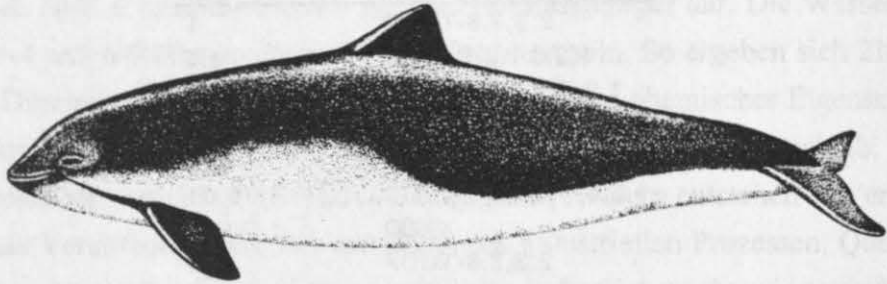


Abb. 7: Der Schweinswal, *Phocoena phocoena* (aus Kinze, 1994).

Merkmale und Biologie

Der Körper des Schweinswals wirkt gedrungen, der Kopf ist abgerundet und ohne die schnabelförmige Schnauze der Delphine. Die Körperfärbung ist am Rücken schwarz (braun- bis blauschwarz) und geht über eine graue Übergangszone unterschiedlicher Ausdehnung an den Flanken des Tieres in ein Weiß bis Grau am Bauch über. Ein dunkelgrauer Streifen erstreckt sich vom Mundwinkel bis zur Basis der Brustflossen. Rückenfinne, Brustflossen, Fluke und Flukentstil sind gänzlich schwarz (Schulze, 1996, Kinze, 1994, Abb. 7).

Die Körperlänge der Tiere liegt zwischen 130 und 180 cm (Geburtslänge ca. 80 cm), wobei die adulten Weibchen größer als die adulten Männchen sind. Das Körpergewicht beträgt zwischen 25 und 90 kg, das nachgewiesene Höchstalter zwischen 17 und 20 Jahren (Kremer, 1991). Schweinswale erreichen die Geschlechtsreife mit 3-4 Jahren und einer durchschnittlichen Körperlänge von 133 (Männchen) bzw. 145 cm (Weibchen) (Schulte, 1987). Die Paarungszeit liegt in den Sommermonaten (Nord- und Ostsee: ca. Juli), die Wurfzeit nach einer 10 bis 11monatigen Trächtigkeit in der Nord- und Ostsee im Mai/Juni und in den grönländischen Gewässern ca. Anfang Juli (Bandomir-Krischak, 1993, Teilmann und Dietz, 1995). Die Kälber werden ca. 8 Monate gesäugt, beginnen aber bereits nach 5 Monaten mit der Aufnahme fester Nahrung (Schulze, 1996).

Schweinswale ernähren sich hauptsächlich von fettreichen Fischen wie Hering, Makrele und Sprotte (Smith und Gaskin, 1974). Regionale, saisonale und altersbedingte Unterschiede sind jedoch zu beachten (Schulze, 1996). Schweinswale aus der Nordsee fressen im allgemeinen Grundeln, Sandaale, Wittlinge, Klieschen, Kabeljau und Seezunge, Schweinswale aus der Ostsee Sprotten, Kabeljau und Hering (Lick, 1994), grönländische Schweinswale vor allem Seeteufel und Heilbutt (Teilmann und Dietz, 1995).

Verbreitung und aktuelle Bestandszahlen der Nord- und Ostsee

Schweinswale kommen vornehmlich in den küstennahen kalten bis mäßig kalten Gewässern der nördlichen Halbkugel, im Schwarzen Meer sowie im Assowschen Meer vor (Abb. 8). Sie bilden keine großen Schulen, sondern treten entweder als Einzeltiere oder in Gruppen von 2-3 Tieren auf. Schweinswale wandern traditionell im Frühjahr an die Küste, im Spätherbst und Winter in die offene See (Kinze, 1994). Neuere Untersuchungen weisen auf eine Veränderung dieses Wanderverhaltens hin. So berichten Benke und Siebert (1995) von ganzjährigen Sichtungen an der Schleswig-Holsteinischen Nordseeküste. Im Winter finden Wanderungen aus dem Kattegat und der Beltsee in die nördliche Nordsee statt (Kinze, 1994).

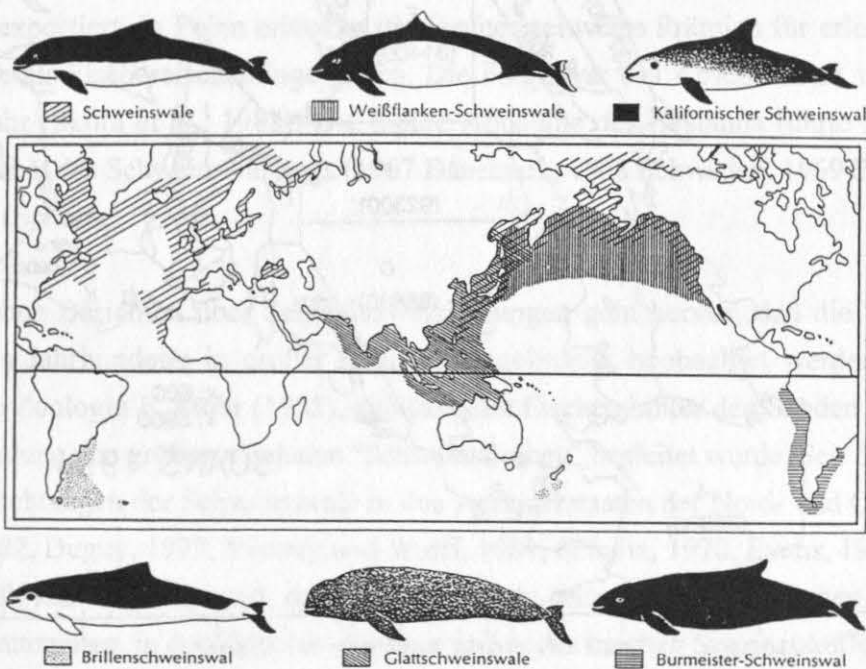


Abb. 8: Verbreitung der Familie der Schweinswale (aus Schulze, 1996).

Die aktuelle Größe der Gesamtpopulationen von Nord- und Ostsee wurde in dem europäischen Projekt "Small Cetacean Abundance of the North Sea and Adjacent Water" (SCANS) durch Flug- und Schiffszählungen geschätzt. Insgesamt wird die Bestandsgröße in Nord- und Ostsee mit 340000 Tieren angegeben (95% Vertrauensbereich: 260000-450000). In den dem Wattenmeer-gebiet von Schleswig-Holstein und Dänemark vorgelagerten küstennahen Gewässern (Block Y in

Abb. 9) leben ca. 4100 Schweinswale. In der Beltsee (Block I' in Abb. 9) wird der Bestand mit ca. 5300 Tieren angegeben, in der Kieler Bucht und den angrenzenden nördlichen dänischen Gewässern (Block X in Abb. 9) mit ca. 600 (Hammond et al., 1995). Die 1995 im Rahmen des Kleinwalprojektes (s. u.) durchgeführten Flugzählungen ergaben für die Kieler und Mecklenburger Bucht eine Populationsgröße von 980 (360-2880) und für das Gebiet um die Insel Rügen von 600 (230-2700) Schweinswalen (Sonntag und Lick, 1995). Die Gewässer Mecklenburg-Vorpommerns gelten als das östlichste Gebiet mit regelmäßigen Schweinswalsichtungen (Schulze, 1996). Im polnischen Seegebiet werden die Tiere nur sehr selten beobachtet. Zwischen 1950 und 1987 wird von nur 25 entweder tot aufgefundenen oder beigefangenen Schweinswalen berichtet (Skora et al., 1988). Auch im Finnischen und Bottnischen Meerbusen werden die Wale nur selten, meist als Einzeltiere, gesichtet (Siebert et al., 1996).

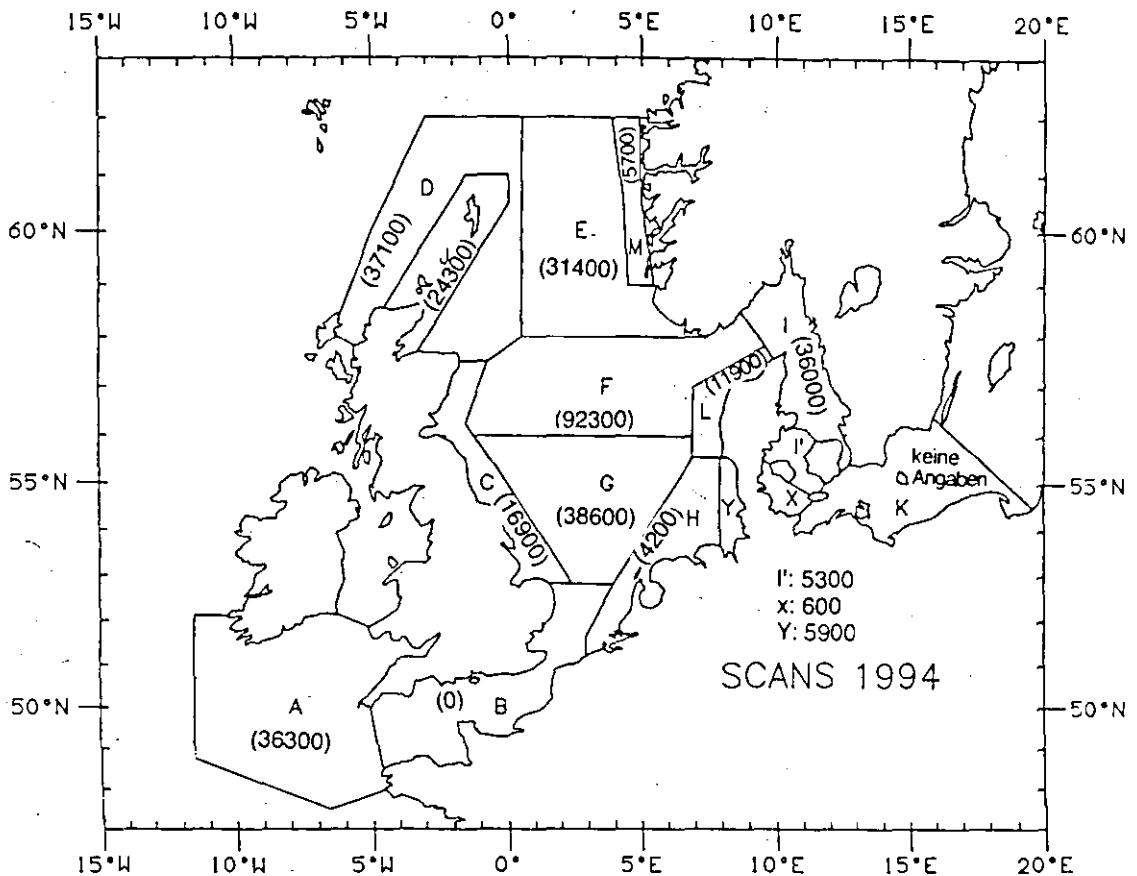


Abb. 9: Das Scans-Gebiet mit Schweinswalbestandszahlen (aus Hammond et al., 1995).

Das Hauptverteilungsgebiet der Schweinswale in grönländischen Gewässern liegt zwischen Sismuit (Holsteinsborg) und Paamiut (Frederikshåb) in Westgrönland. Wenige Tiere werden nördlich (nördlichste Sichtung bei Thule) und südlich dieses Gebietes sowie selten in ostgrönländischen Gewässern beobachtet (Teilmann und Dietz, 1995). Über die Bestandszahlen liegen

keine aktuellen Angaben vor (Donovan und Bjorge, 1995). Gaskin (1984) schätzt die Population auf 10000-15000 Tiere.

Historische Entwicklung der Walpopulationen in Nord- und Ostsee und die Schweinswalforschung in Deutschland

Auf ehemalige Bestandszahlen der Schweinswale in Nord- und Ostsee kann aus Berichten über Sichtungen, zufällige Strandfunde und die Schweinswaljagd geschlossen werden.

Der Schweinswalfang ist in Nord- und Ostsee über Jahrhunderte hinweg betrieben worden. Als ein bedeutendes Zentrum dieser Jagd galt das dänische Middelfart auf Fünen. Dort ist der Walfang wahrscheinlich seit dem 13. Jahrhundert betrieben worden und seit 1500 belegt. Alte Fangstatistiken zeigen, daß zwischen 1834 und 1892 mindestens 28000 Tiere erlegt worden sind. Mit der Einführung der Gas- und elektrischen Beleuchtung Ende des 19. Jahrhunderts ging der Bedarf an Tran als Lampenbrennstoff zurück, der Walfang verlor an Bedeutung. Während des 1. und 2. Weltkrieges lebte die Middelfart Waljagd kurzfristig auf. Von 1916-1919 wurden 1600 und von 1941-1944 980 Tiere gefangen und als Nahrungsmittel sowie Viehfutter größtenteils nach Deutschland exportiert. In Polen erhielten die Fischer zeitweise Prämien für erlegte Schweinswale, da diese als Fischereischädlinge galten. Die Folge war das Abschachten von bis zu 100 Tieren pro Jahr (Skora et al., 1988). Die rapide Abnahme des Bestands führte Ende der 60er Jahre zum Verbot des Schweinswalfangs (1967 Dänemark, 1968 Schweden, 1969 Bundesrepublik Deutschland) (Schulze, 1996).

Aus historischen Berichten über Schweinswalsichtungen geht hervor, daß die Tiere noch zu Beginn dieses Jahrhunderts in großer Zahl und regelmäßig beobachtet werden konnten. So beschreibt die Zoologin E. Mohr (1935), daß sie beim Fischen hinter den Sänden zwischen Elb- und Eidermündung von größeren Scharen "Schweinsfischen" begleitet wurde. Seit den 40er Jahren nehmen die Sichtungen der Schweinswale in den Anrainerstaaten der Nord- und Ostsee ab (z. B. Andersen, 1982, Duguy, 1977, Verwey und Wolff, 1981, Schultz, 1970, Evans, 1990). Reijnders (1992) schließt zusammenfassend, daß die Wale heute seltener in der östlichen und zentralen Ostsee, im Wattenmeer, in der südlichen Nordsee und in der Irischen See anzutreffen sind.

Von 1990-1993 wurden in einem vom Bundesministerium für Umwelt geförderten Projekt erstmals Untersuchungen über Bestand, Gesundheitszustand und Wanderungen von Kleinwalen in deutschen Gewässern durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigten insbesondere für die Ostsee einen starken Rückgang der Populationsgröße (Bohlken et al., 1993). So wurde die Bestandsgröße in der Kieler Bucht 1991 auf 210 und 1992 auf 90 Tiere geschätzt (Heide-Jørgensen et al., 1993).

Aus Sorge über die Kleinwalpopulation in der Nordsee wurde 1991 das Abkommen zum Schutz der Kleinwale der Ost- und Nordsee (Agreement on the Conservation of Small Cetaceans of the Baltic and North Sea, ASCOBANS), einem Regionalabkommen unter der Bonner Konvention (Übereinkommen zur Erhaltung der wandernden wildlebenden Tierarten), unterzeichnet. Im Juli 1993 hat der Deutsche Bundestag das Gesetz zum Schutzabkommen ratifiziert, das im März 1994 internationales Recht wurde. Die Beitrittsstaaten verpflichten sich zu Erhaltungs- und Forschungsmaßnahmen, u. a. zu einem Kleinwalmonitoring. Um in Deutschland die dafür notwendigen wissenschaftlichen Grundlagen zu schaffen, wurde 1994 das vom BMBF geförderte Projekt "Untersuchungen an Kleinwalen als Grundlage eines Monitorings" gestartet. In interdisziplinärer Zusammenarbeit von Biologen, Tiermedizinern und Chemikern sollen folgende Themenschwerpunkte an Kleinwalen deutscher Gewässer bearbeitet werden: Populationsdynamik, Biologie, Erkrankungs- und Todesursachen, Gehalte organischer Schadstoffe in verschiedenen Geweben sowie mögliche Effekte der Schadstoffe auf die Gesundheit des Schweinswals und die genetische Charakterisierung der Populationen.

1.5 Zusammenhang zwischen organischen Schadstoffen und Schweinswalpopulationen

Schweinswale und marine Säuger im allgemeinen stehen am Ende der Nahrungskette und akkumulieren lipophile organische Schadstoffe wie Chlorbiphenyle in ihrem Fettgewebe (Muir et al., 1990, 1992b, Duinker et al., 1989). Von der gesamten Belastung im Körper eines Wales sind ca. 90 % in der Speckschicht gespeichert (Tanabe et al., 1981b). Biologische Faktoren wie Geschlecht, Alter, Ernährungszustand und Reproduktionsstatus beeinflussen die Schadstoffgehalte (Aguilar, 1987, Aguilar und Borrell, 1994a, Kuiken et al., 1994). Chlorbiphenyle und Komponenten der DDT-Familie akkumulieren z. B. im Speck männlicher Wale zunehmend mit dem Alter der Tiere, im Speck weiblicher Wale aufgrund der Reproduktion hingegen nicht (z. B. Aguilar und Borrell, 1988, Subramanian et al., 1988). Reproduktion (Addison und Brodie, 1987, Subramanian et al., 1988) sowie CB-Metabolismus (Duinker et al., 1989, Boon et al. 1994) haben zudem einen Einfluß auf die Schadstoffmuster.

Aktuelle Schadstoffgehalte und -zusammensetzungen in Schweinswalen der deutschen Nord- und Ostseeküste sowie der grönländischen Arktis sind nur unzureichend bekannt. So kann die CB-Belastung in der deutschen Nordsee nur anhand eines Schweinswales (Beck et al., 1990) und in der grönländischen Arktis anhand zweier Tiere beschrieben werden (Grandby und Kinze, 1991). Der Datensatz für die Ostsee ist durch Studien über Schweinswale angrenzender Seegebiete wie der Beltsee, Kattegat See und der polnischen Küste umfangreicher (Berggren et al., im Druck, Kleivane et al., 1994, 1995 und Falandysz et al., 1994). Exemplarisch sei hier die Größenordnung der Σ CB-Gehalte in subadulten Tieren genannt: In der Nord- und Ostsee liegt sie ca. zwischen 5-60 $\mu\text{g/g}$ Lipid, in grönländischen Gewässern ca. zehnmal niedriger. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt in Kap. 4.1.2.

Die Belastung mit organischen Schadstoffen wird als eine der möglichen Ursachen für den Rückgang der Schweinswalpopulationen bzw. als gegenwärtige Gefahr in der Nord- und Ostsee diskutiert (Reijnders, 1992, Morena, 1993). In welcher Form diese Substanzen negative Auswirkungen allgemein auf Meeressäugerpopulationen haben ist jedoch schwierig zu bewerten, da kaum schlüssige experimentelle Nachweise vorhanden sind. Die Erkenntnisse beruhen zum großen Teil auf Vergleichsstudien zwischen Säugern mit relativ hohen und niedrigen Schadstoffgehalten und sollen im folgenden kurz dargestellt werden. So beobachteten Bergmann et al. (1992) eine Zunahme der Häufigkeit von Schädelknochenveränderungen in Kegelrobben der Ostsee seit Anfang der 70er Jahre. Pathologische Veränderungen der Reproduktionsorgane (Okklusion der Uterushörner) in Ringelrobben des Bottnischen Meerbusens, die im Vergleich zu gesunden Tieren höhere DDT- und CB-Gehalte besitzen, werden von Helle (1976a, b) berichtet. Das Massensterben der Seehundpopulationen in Nord- und Ostsee 1988, das durch eine Infektion mit dem Hundestaube-ähnlichen Morbillivirus Phocine distemper virus (PDV) verursacht wurde, wird ursächlich mit der negativen Beeinflussung des Immunsystems durch Schadstoffe in Verbindung gebracht (Dietz et al. 1989). Olsson et al. (1994) und Hall et al. (1992) können hingegen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Schadstoffgehalten und Gesundheitszustand der in der Epidemie verendeten Robben feststellen. Durch Schadstoffbelastung hervorgerufene Beeinträchtigungen der Reproduktionsorgane sowie des Immunsystems werden für den Beluga der St. Lawrence Mündung (Martineau et al., 1987, Béland et al., 1993) und den Kalifornischen Seelöwen (DeLong et al., 1973, Gilmartin et al., 1976) vermutet.

Reijnders (1986) berichtet von erniedrigtem Reproduktionserfolg bei Seehunden nach vermehrter Aufnahme von Fischen des niederländischen Wattenmeers. Als Vergleichsgruppe dienten Tiere, die mit weniger kontaminiertem Atlantikfisch gefüttert wurden. Neue Untersuchungen an Robben können zum ersten Mal den Zusammenhang zwischen Aufnahme von Umweltschadstoffen und Schwächungen immunologischer Funktionen (z. B. Killer-Zellen-Aktivität) belegen (de Swart et al., 1994, Ross et al., 1996).

Ein weiterer Faktor, der in bezug auf den Rückgang der Schweinswalpopulationen erwähnt werden muß, stellt die Überfischung der Heringsbestände dar. Der sehr fettreiche Hering ist eine der Hauptbeutearten der Schweinswale, dessen Bestände in der Nordsee zwischen 1955 und 1975 von ca. 2.5 Mio. Tonnen auf ein Zehntel dieser Zahl gesunken sind (Hempel, 1978). Einige Autoren vermuten Zusammenhänge zwischen Überfischung und Populationsrückgang der Schweinswale (Greenpeace-International, 1989, Morena, 1993). Reijnders (1992) schließt, daß als Folge des veränderten Nahrungsangebots nicht eine Verringerung der Walbestände zu sehen ist, sondern eine Abwanderung der Tiere aus küstennahen Gebieten.

Eine große Gefahr für die Schweinswalbestände stellt der Beifang in der Fischerei dar (Reijnders, 1992). Nach Donovan und Bjørge (1995) dürfen die Beifangzahlen 50 % der jährlichen Wachs-

tumsrate einer Population nicht überschreiten, um keine Gefährdung der Bestandszahlen darzustellen. Bei einer angenommenen Produktionsrate von 4 % und einem Unsicherheitsfaktor in der Schätzung von Beifangzahlen wird ein Wert von 1 % als tolerierbar angesehen. Für einen Teil der dänischen Grundstellnetzfisherei in der Nordsee wird der Beifang auf jährlich 4630 Schweinswale geschätzt (Teilmann, 1995). Dies entspricht 3.1 % der in dem Gebiet ermittelten Bestandszahlen (Hammond et al., 1995) und wird somit als nicht duldbar bewertet. Kock und Benke (1996) berichten von jährlich ca. 12 Schweinswalbeifängen aus einem Gebiet mit ca. 600 Tieren (Hammond et al., 1995).

2 Material und Methoden

2.1 Probenmaterial

In der vorliegenden Arbeit wurden 49 Schweinswale (*Phocoena phocoena*) aus der deutschen Nord- und Ostsee untersucht. Bei diesen Tieren handelte es sich zum einen um Strandfunde, zum anderen um Beifänge der Stellnetzfisherei. Weiterhin wurden 11 Schweinswale aus westgrönländischen Gewässern vor Nuuk und Paamiut bearbeitet. Diese Wale wurden im Rahmen der zugelassenen Fangquoten von grönländischen Eskimos geschossen und dem Grönländischen Institut für Naturressourcen gegen ein Entgelt zu Forschungszwecken zur Verfügung gestellt.

Von mindestens je einem männlichen und einem weiblichen neonaten (Alter ≤ 0.25 Jahre), subadulten (geschlechtsunreif, Alter < 4 Jahre) und adulten (geschlechtsreif, Alter ≥ 4 Jahre) Schweinswal sowie von einem Fötus der 3 Seegebiete sollte der vollständige Probensatz (Blut (soweit möglich), Gehirn, Leber und Speck) untersucht werden. Bedingt durch die zufällige Altersverteilung der Beifänge und Strandfunde sowie durch die Einschränkung, nur Proben von Tieren in befriedigendem bis sehr gutem Erhaltungszustand für die Schadstoffanalytik zu verwenden, konnte diese Beprobungsstrategie nur eingeschränkt verfolgt werden. Von allen Tieren wurden Speckproben analysiert. Zusätzlich erfolgte die Analyse von 4 Mageninhalts- und einer Muttermilch-Probe. Tabelle 4 gibt eine Übersicht der bearbeiteten Schweinswale, eine detaillierte Aufstellung der Proben sowie allgemeine biologische Daten sind den Tabellen A2 und A1 des Anhangs zu entnehmen.

Tabelle 4: Anzahl der untersuchten Schweinswale, Gliederung in Altersgruppen, Zahlen in (): Anzahl der Tiere, deren kompletter Probensatz aufgearbeitet wurde.

	Nordsee		Ostsee		Grönländische Gewässer	
	männl.	weibl.	männl.	weibl.	männl.	weibl.
Fötus	1 (1)	-	1 (1)	-	-	-
neonat	4 (2)	3 (1)	-	-	-	1 (1)
subadult	3 (1)	8 (1)	10 (2)	8 (2)	2 (1)	2
adult	1 (1)	7 (1)	1	2 (2)	2 (1)	4 (1)
Summe	9	18	12	10	4	7

Für die Untersuchung des Metabolismus von CB wurden als Vergleichsgruppe 8 Speckproben von Seehunden (*Phoca vitulina*) aus der Nordsee analysiert (Anhang, Tabelle A1). Bei diesen Tieren handelt es sich ebenfalls um Strandfunde. Als Nahrungsproben wurden Heringe aus der Ostsee und das Standardreferenzmaterial Cod liver oil CRM 349 (Community Bureau of Reference) untersucht.

Sektionen

Die Sektionen der Wale wurden durch Mitarbeiter des Kleinwalprojektes am Institut für Haustierkunde der Universität Kiel sowie im Zoologischen Museum, Kopenhagen, in Zusammenarbeit mit dem Grönländischen Institut für Naturressourcen durchgeführt. Die Sektionen der Seehunde erfolgten durch Mitarbeiter des Veterinäruntersuchungsamts, Cuxhaven, ebenfalls am Institut für Haustierkunde. Die Arbeiten wurden in Anlehnung an die Empfehlungen der European Cetacean Society (Kuiken and Hartmann, 1993) durchgeführt. Neben der Erhebung von zoologischen Grunddaten erfolgte die Beprobung für die Schadstoffanalytik sowie u. a. für zahlreiche veterinärmedizinische, genetische und parasitologische Untersuchungen.

Für die Schadstoffanalytik wurden nur Tierkadaver in sehr gutem bis befriedigendem Erhaltungszustand beprobt, d. h. es durften maximal leichte Anzeichen einsetzender Verwesung zu erkennen sein. Dadurch konnte eine Beeinflussung der Schadstoffgehalte durch verschiedene Faktoren (z. B. bakterielle Aktivitäten, Hitze, Wind und Luftfeuchtigkeit) während der Verwesung weitgehend ausgeschlossen werden. Diese Faktoren führten in einer Studie von Borrell und Aguilar (1990), in der ein Delphinkadaver 55 Tage im Freien gelagert worden war, zu einer überwiegend kontinuierlichen Abnahme der Schadstoffgehalte in Speck- und Muskelproben.

Die Probennahme wurde unter Vermeidung möglicher Kontaminationen durchgeführt. Vor jeder Probennahme wurden Skalpells, Pinzetten und Metallöffel mit einem Butangasbrenner ausgeglüht. Die Organe wurden folgendermaßen beprobt:

- Speck aus dem Bereich hinter der Rückenfinne: Es war darauf zu achten, daß die gesamte Speckschicht von der Muskulatur bis zur Haut beprobt und die Haut anschließend vorsichtig abgetrennt wurde.
- Leber und Gehirn: Um Kontaminationen zu vermeiden, erfolgte die Entnahme aus den inneren Schichten der Organe.
- Blut: Sofort nach dem Öffnen der Herzkammern wurde mittels einer gereinigten Glasspritze Blut entnommen. Um von Beifängen ungeronnenes Blut zu bekommen, wurde - soweit möglich - direkt nach Bergung des Tieres und vor der Tiefkühlagerung das Herz freigelegt und die Probe entnommen.
- Mageninhalt: Soweit vorhanden, wurde sofort nach Öffnung des Magens der Inhalt beprobt.

Den Fischen wurden Muskulaturproben entnommen. Die Lagerung der Proben erfolgte in gereinigten Glasgefäßen bei -20 °C.

2.2 Probenaufarbeitung

In dieser Arbeit wurde die CB- und Pestizidanalytik mit folgendem Verfahren durchgeführt (Abb. 10): Extraktion mit n-Hexan, clean-up mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid und Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC), anschließende Trennung und Identifizierung der

Substanzen mit Hilfe von ein- und multidimensionaler Gaschromatographie unter Verwendung von Elektroneneinfang-Detektoren (ECD). Die CB-Spurenanalytik ist anfällig für Kontaminationen z. B. aus der Raumluft oder den verwendeten Chemikalien. Es bedarf deshalb besonderer Sorgfalt und spezieller Reinigungsprozesse, um Kontaminationen der Proben zu vermeiden. Die Probenaufarbeitung bis zur Gaschromatographie wird im folgenden beschrieben.

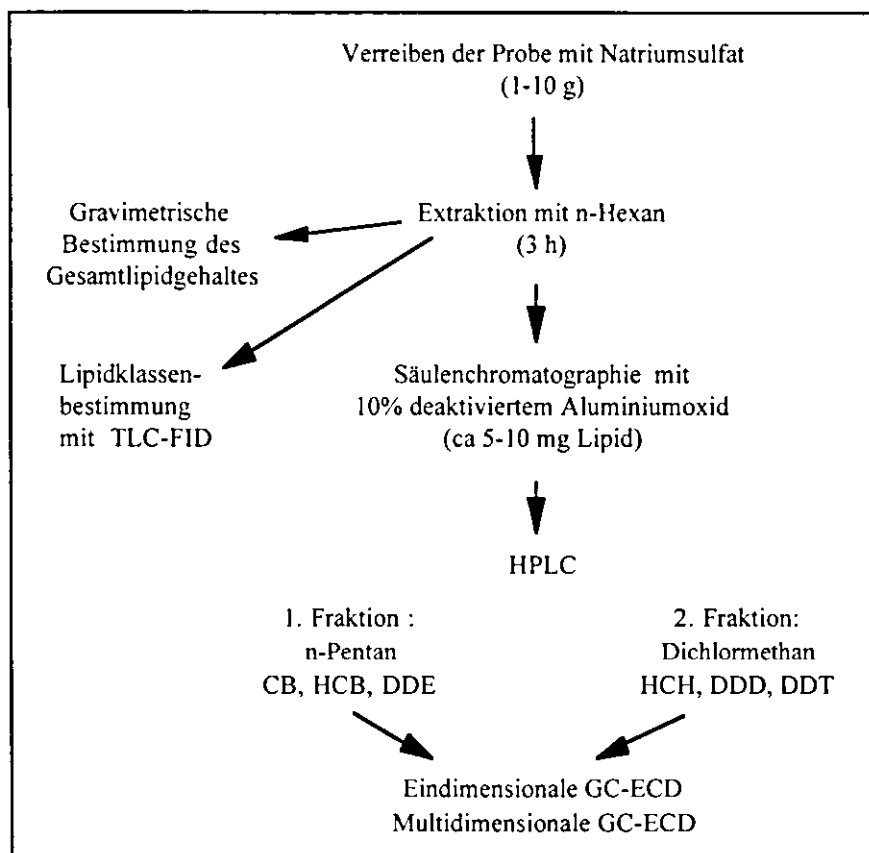


Abb. 10: Schema der analytischen Methode.

2.2.1 Vorbereitende Arbeiten

Labor und Glasgeräte

Alle Arbeiten - mit Ausnahme der Extraktionen - wurden in Reinluftwerkbänken oder im Reinluftlabor (< 10 Partikel/dm³) ausgeführt. Das Einengen der Lösungsmittel (nach vorheriger Kühlung im Gefrierschrank) erfolgte mit Hilfe von Vakuumrotationsverdampfern, die mit Stickstoff 5.0 belüftet wurden. Alle Glasgeräte wurden mindestens 6 h in einer Detergenzlösung (Mucasol) gereinigt, mit Leitungswasser und anschließend mit dest. Wasser gespült. Die Extraktoren wurden bei 400 °C im Muffelofen, alle sonstigen Glasgeräte bei 250 °C im Trockenschrank ausgeheizt und anschließend gegebenenfalls mit gereinigter Aluminiumfolie verschlossen. Vor Gebrauch wurden alle Glasgeräte mit destilliertem Hexan ausgespült, die Extraktoren 1 h mit unter Rückfluß erhitztem n-Hexan gereinigt. Metallspatel,- pinzetten und -skalpelle wurden vor Gebrauch in einer Butangasbrenner-Flamme ausgeglüht.

Destillation der Lösungsmittel

Kommerziell erhältliche Lösungsmittel (LM) sind zumeist durch ECD-aktive Substanzen verunreinigt und müssen deshalb für die organische Spurenstoffanalytik speziell gereinigt werden (Duinker und Hillebrand, 1978, Duinker et al., 1991). Die Lösungsmittel (n-Pentan, n-Hexan, Dichlormethan und Aceton) der Qualität p. a. wurden aus diesem Grund über eine 1.5 m lange verspiegelte Füllkörperkolonne unter Stickstoffatmosphäre (5.0) destilliert. Zur Überprüfung der Reinheit der LM wurden je 50 ml auf 50 µl aufkonzentriert und 2 µl in den GC-ECD injiziert. Im Bereich der CB und Pestizide durften im Chromatogramm keine Kontaminationen > 0.1 pg detektiert werden. Die LM wurden bei -20 °C in gereinigten Braunglasflaschen mit Teflon-dichtung gelagert (Duinker et al., 1991). Benötigtes Wasser wurde dem Kieler Trinkwasser entnommen, welches für die Schadstoffanalytik nicht extra gereinigt werden mußte.

Reinigung des Natriumsulfats und Aluminiumoxids

Natriumsulfat (p. a.) wurde 24 h bei 400 °C im Muffelofen geglüht. Zur Überprüfung der Reinheit wurden ca. 5 g mit 10 ml n-Hexan extrahiert, das LM auf 50 µl eingengt und dieser Blindwert auf dem GC-ECD überprüft.

Aluminiumoxid (neutral, 70-230 mesh) wurde in einer modifizierten Soxhletapparatur (Ehrhardt, 1987) 3 Tage mit 20 % Dichlormethan in n-Hexan und einen Tag mit 100 % n-Hexan extrahiert. Das LM wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Aluminiumoxid in einer Trockenspistole (Büchi) schrittweise aktiviert (30 min bei 60 °C und 90 °C, 120 min bei 120 °C). Die Lagerung erfolgte in abgeschmolzenen Glasampullen (2 g). Vor Gebrauch wurde mit Leitungswasser (10 % Gewichtsanteil) deaktiviert und nach einem Tag ein Blindwert gemessen (IOC, 1993).

In den folgenden Ausführungen sind ohne gesonderte Angaben immer die gereinigten und GC-ECD überprüften LM und Chemikalien gemeint.

2.2.2 Extraktion

1-10 g Probe wurden nach dem Auftauen eingewogen und in einem mit n-Hexan gespülten Achatmörser mit Na₂SO₄ verrieben. Die so getrockneten pulvrigen Proben wurden anschließend in Extraktionshülsen gefüllt, mit einem internen Standard versetzt (CB 40, 114 und 207, in Hexan gelöst) und 3 h mit ca. 80 ml n-Hexan in einer modifizierten Soxhletapparatur (Ehrhardt, 1987) extrahiert. Am Rotationsverdampfer wurde der Extrakt auf ca. 8 ml eingengt und danach auf ein definiertes Volumen (10 ml) aufgefüllt. Ein Teil des Extraktes wurde zur gravimetrischen Lipidbestimmung verwendet. Dazu wurden 3-5 ml in einen vorgewogenen Kolben gegeben und das LM am Rotationsverdampfer auf einem Wasserbad (45 °C) vollständig entfernt. Die Gewichts-differenz ergab den Lipidgehalt in mg Totallipid/g Feuchtwicht. Ein weiterer Teil des Extraktes

wurde zur Lipidabtrennung einem clean-up mittels Säulenchromatographie über deaktiviertem Al_2O_3 unterzogen.

2.2.3 Auswahl eines Verfahrens zur Lipidabtrennung

Einen wichtigen Schritt in der Probenaufarbeitung stellt die Abtrennung der zu analysierenden Schadstoffe von der Masse der Lipide dar. Hierfür werden in der Literatur verschiedene chemische und physikalische Methoden beschrieben. Zu den chemischen Verfahren gehören die Verwendung von konz. Schwefelsäure, Chromschwefelsäure oder Kaliumhydroxid in Methanol (z.B. Murphy, 1972, Falandysz et al., 1994, Gooch et al., 1989). Die Adsorptionschromatographien über Silicagel, Aluminiumoxid oder Florisil (z.B. Contardi et al., 1983, Holden und Marsden, 1969, Wells et al., 1994, Quintanilla-Lopez und Lebron-Aguilar, 1992, Tanabe et al., 1994) zählen zu der Gruppe der physikalischen Methoden.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit sind die Lipidabtrennungen mittels Aluminiumoxid-Chromatographie, konz. Schwefelsäure, Chromschwefelsäure oder alkalischer Verseifung miteinander verglichen worden, um die für die weiteren Analysen am besten geeignete Methode auszuwählen. 5 Experimente wurden zunächst als Vorversuch mit einem CB-Standard (100 μl , 10 pg/Komponente) sowie anschließend mit jeweils einem Aliquot eines Blut- und eines Leberextraktes von Schweinswalproben (10 mg Lipid pro Methode) durchgeführt.

a) 2 g Aluminiumoxid (10 % deaktiviert) wurden in eine mit n-Hexan gefüllte Glassäule gegeben. Die Probe wurde auf die Al_2O_3 -Oberfläche mit einer Spritze aufgetragen, mit 10 ml n-Hexan unter leichtem Stickstoffüberdruck eluiert und das LM am Rotationsverdampfer bis auf ca. 200 μl entfernt.

b) Die Probe wurde zu 50 ml Kaliumhydroxidlösung (0.5 N in Methanol) gegeben und bei Raumtemperatur (RT) stehengelassen. Anschließend wurde mit dem gleichen Volumen Leitungswasser verdünnt, dreimal mit je 5 ml n-Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das LM am Rotationsverdampfer bis auf ca. 200 μl entfernt.

c) Die Probe wurde zu 50 ml Kaliumhydroxidlösung (0.5 N in Methanol) gegeben und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend Versuch b).

d) Zur Probe wurde 0.5 ml konz. Schwefelsäure gegeben und 10 min stehengelassen. Anschließend wurde vorsichtig mit 10 ml Wasser verdünnt und dann - wie unter b) beschrieben - weiter aufgearbeitet.

e) Die Probe wurde mit 0.5 ml Chromschwefelsäure versetzt und 10 min stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend Versuch d).

Nach der Lipidabtrennung folgte ein weiteres clean-up mittels HPLC, welches im Kap. 2.2.4 näher beschrieben wird. Die HPLC-Fraktion wurde auf dem GC-ECD (s. Kap. 2.3) untersucht.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Versuche (Summe der CB-Gehalte (Σ CB) und DDE-Gehalte) zusammengestellt. Die Σ CB-Gehalte der Lipidabtrennungen a-d liegen im Rahmen der Methodengenauigkeit. DDE wird jedoch mit Schwefelsäure in gewissem Umfang zerstört. Mit Chromschwefelsäure werden geringere Σ CB- und extrem niedrige DDE-Gehalte bestimmt.

Tabelle 5: Übersicht der Versuche zur Lipidabtrennung (WF = Wiederfindungsrate).

		a) Al ₂ O ₃	b) KOH, RT	c) KOH, 8 h	d) H ₂ SO ₄	e) Cr ₂ O ₃ -H ₂ SO ₄
Standard (% WF):	CB	93	86	88	87	53
Blut (ng/g Lipid):	CB	139	179	148	163	94
	DDE	60	70	63	60	7
Leber (µg/g Lipid):	CB	5.34	4.26	5.34	3.52	1.16
	DDE	2.12	2.35	2.55	1.51	0.23

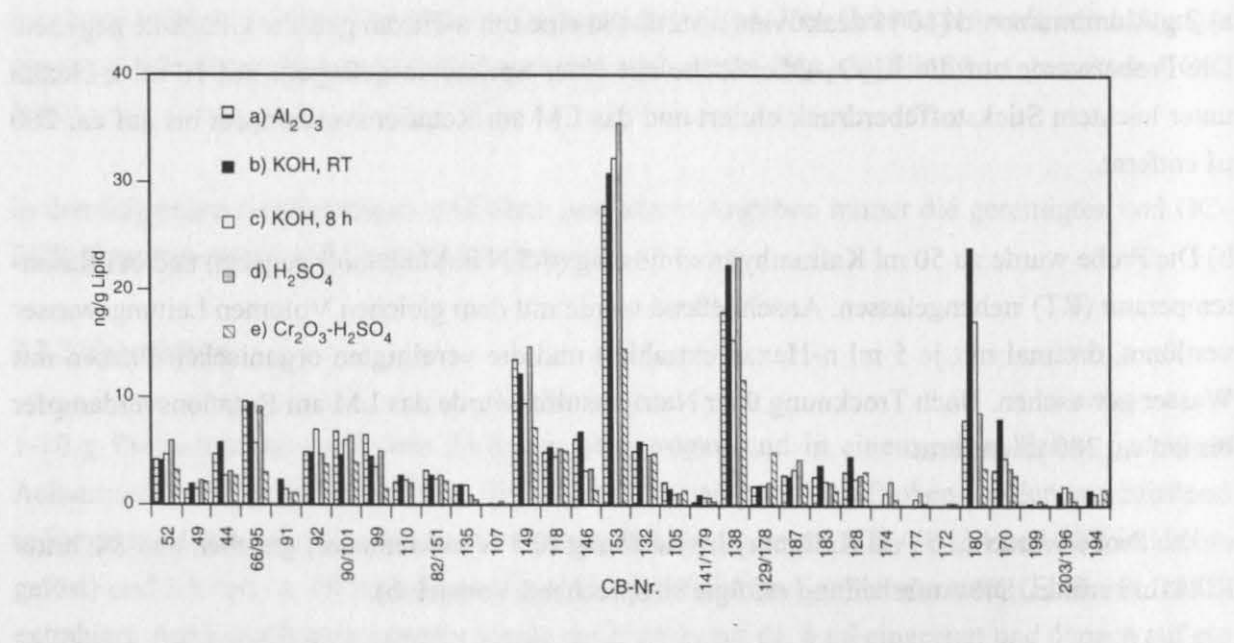


Abb. 11: Vergleich der 5 Methoden zur Lipidabtrennung anhand einer Blutprobe eines Schweinswals.

Abb. 11 stellt die CB-Muster der Blutprobe für die 5 Aufarbeitungsmethoden dar. Unsystematische Schwankungen für die einzelnen CB sind zu erkennen. Das Gesamtmuster bleibt aber erhalten. Bei CB 180 werden Kontaminationsprobleme (b-e) deutlich. Diese Ergebnisse zeigen,

daß Chromschwefelsäure für die Lipidabtrennung auszuschließen ist, da die Gehalte eindeutig beeinflusst werden. Das Schwefelsäure-Verfahren ist ebenfalls zu vermeiden, wenn DDE aus den Proben bestimmt werden soll. Die Methoden b und c sind mit einer Reihe von zusätzlichen Arbeitsschritten verbunden, so daß die Zahl der potentiellen Kontaminationsquellen erhöht wird. Aus diesen Gründen wurde die Aluminiumoxid-Methode für die weiteren Proben ausgewählt. Im Laufe der Probenbearbeitung erwies es sich als wichtig, daß nicht mehr als 5 mg Lipid mit 2 g Aluminiumoxid abgetrennt wurden. Falls bei Proben mit niedrigen CB-Gehalten mehr Lipid benötigt wurde, mußte die Al_2O_3 Menge entsprechend erhöht werden.

2.2.4 HPLC

Vor der Gaschromatographie müssen die zu analysierenden Substanzen von der störenden co-extrahierten Matrix getrennt, soweit dieses nicht schon durch die Aluminiumoxid-Chromatographie erfolgt ist, und in Stoffklassen gesplittet werden. Hochsiedende Aliphate verursachen z. B. durch Ablagerungen einen Sensitivitätsverlust des Detektors. Polyaromatische Kohlenwasserstoffe haben z. T. einen hohen ECD-Response, was zu Störpeaks im CB-Chromatogramm führen kann. DDD, DDT und andere Substanzen ähnlicher Polarität stören die Auswertung der CB ebenfalls empfindlich. Die Trennung der Stoffklassen erfolgte mit Hilfe einer von Petrick et al. (1988) entwickelten HPLC-Methode. Verwendet wurde eine Kieselgel-Trennsäule der Firma Macherey und Nagel (Nucleosil 100-5). Abweichend von der Vorschrift nach Petrick et al. wurden für die Tierproben nur 3 Fraktionen gesammelt:

Fraktion	Lösungsmittel	Substanzklasse
0-8.0 ml	n-Pentan	CB, DDE, HCB
8.0 -16.0 ml	Dichlormethan	PAH, α -, β -, γ -HCH, DDT, DDD.
16.0 .24.0 ml	Aceton	Polare Komponenten

Die HPLC-Trennung wurde regelmäßig mit Hilfe von Standards überprüft. Die Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt, in Glasampullen überführt, mit Stickstoff auf 50 μl aufkonzentriert und abgeschmolzen.

2.3 Gaschromatographie

2.3.1 Allgemeines und Elektroneneinfang-Detektor (ECD)

Gaschromatographische Trennungen ermöglichen in der analytischen Chemie die Identifizierung und quantitative Bestimmung komplexer Stoffgemische. Durch die geeignete Wahl der wichtigsten Komponenten gaschromatographischer Systeme, der Trennsäule, des Detektors und des Injek-

tors, stehen empfindliche, selektive Systeme für die Spurenstoffbestimmung zur Verfügung. Zur Bestimmung der Chlorbiphenyle und chlorierten Pestizide stellt die Kombination aus Kapillargaschromatographie mit einem ECD ein nachweisstarkes Verfahren dar (GC-ECD).

Bis ca. 1980 standen nur gepackte Säulen für die Gaschromatographie zur Verfügung, deren Trennleistung nicht ausreichte, um individuelle CB zu bestimmen. Die Quantifizierung erfolgte durch einen Vergleich der ECD-Signale mit einem technischen Gemisch als Äquivalent. Die so erhaltenen CB-Gehalte und -Zusammensetzungen waren oft mit großen Fehlern behaftet (Duinker et al., 1980). Durch die Einführung der Kapillarsäulenteknik ab 1980 gelang erstmals die Identifizierung individueller CB. Als Material für die Kapillaren wird zumeist synthetischer Quarz (Fused Silica) verwendet. Fused-Silica zeichnet sich durch eine genau definierte Zusammensetzung, hohe Reinheit und große Flexibilität aus. Durch Optimierung der Säulenparameter wie der Polarität der stationären Phase, des Innendurchmessers, der Filmdicke, der Säulenlänge sowie der Art des Trägergases können hohe Trennstufenzahlen erreicht werden (Schomburg, 1987).

1984 wurden von Mullin et al. alle 209 CB synthetisiert und für alle Kongenere die Retentionsparameter auf einer SE-54 Kapillarsäule (Alkylpolysiloxane als stationäre Phase: 1 % vinyl-, 5 % phenyl-, 95 % methyl-Silikon) bestimmt. Die Trennung aller CB Kongenere ist allerdings auf einer einzigen Säule (Eindimensionale Gaschromatographie) nicht möglich. Um dieses Problem zu lösen, bedarf es eines gekoppelten GC-Systems, der multidimensionalen Gaschromatographie (MDGC, Duinker et al., 1988a). Bei der MDGC werden 2 Säulen unterschiedlicher Polarität durch spezielle Techniken miteinander verbunden. Selektiv können nun bestimmte Abschnitte des Chromatogramms der ersten Säule herausgeschnitten (gecuttet) und einer Trennung auf der zweiten Säule unterzogen werden (ausführliche Beschreibung s. Kap. 2.3.4). Mit dieser Technik gelang es Schulz et al. (1989), erstmals die Zusammensetzung der technischen Gemische Aroclor und Clophen komplett zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß von den 132 enthaltenen CB nur 59 als Einzelpeaks von einer SE-54 Kapillare eluieren.

Der ECD ist für den Nachweis von chlorierten Kohlenwasserstoffen ein sehr empfindlicher, selektiver, konzentrationsabhängiger Detektor. Das Arbeitsprinzip eines ECD (Abb. 12), der von Lovelock (1963) entwickelt wurde, ist folgendes: Die ^{63}Ni -Folie emittiert energiereiche Elektronen (β -Strahlen), die durch Kollisionen mit dem Spülgas (Stickstoff) energieärmere Sekundärelektronen produzieren. In dem angelegten elektrischen Feld erzeugen die Elektronen einen konstanten Grundstrom, der durch elektroneneinfangende Verbindungen gesenkt wird. Auf diese Weise wird ein empfindliches konzentrationsproportionales Signal erzeugt. Die Einfangwahrscheinlichkeit für Elektronen hängt von der Elektronenaffinität der Moleküle ab, die in organischen Verbindungen vorrangig von der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen abhängt. Dies führt zu einer besonders hohen Empfindlichkeit des Detektors für mehrfachhalogenierte Verbindungen (Schomburg, 1987).

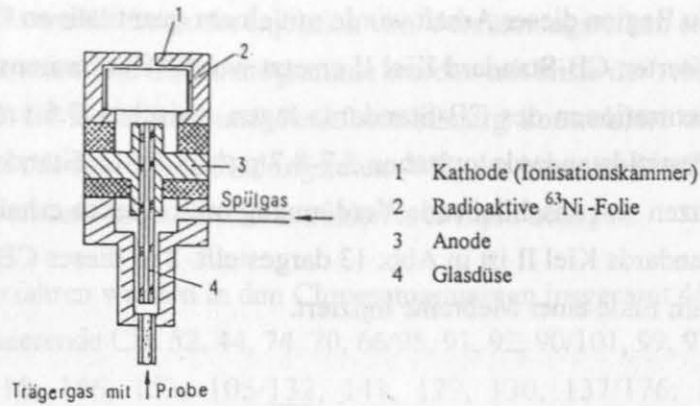


Abb. 12: Aufbau eines ECD (aus Siemens Sichromat 2, Bedienungsanleitung).

2.3.2 Eindimensionale Gaschromatographie

Die HPLC-Fractionen (s. Kap. 2.2.4) wurden zur Identifizierung und Quantifizierung mit der eindimensionalen GC untersucht. Ein GC der Firma FISIONS (GC 8000) mit folgender Gerätekonfiguration wurde verwendet.

Injektor:	Split/Splitless 1:10, Basis: 250 °C
Trennsäule:	SE-54 (Macherey-Nagel, Düren), 50 m, 0.25 mm i. D., 0.15 µm Filmdicke
Trärgas:	Wasserstoff (5.0), nachgereinigt mit Gascleanfilter Oxygen (Chrompack) Fluß: 2 ml/min.
Detektor:	⁶³ Ni-ECD, 300 °C, Spülgas: 30 ml/min Stickstoff (5.0), Basis: 280 °C
Injektion:	30 s splitless
Temperaturprog.:	Temp.1: 100 °C (Haltedauer: 1min) Rate 1: 20 °C/min Temp. 2: 140 °C (1 min) Rate 2: 5 °C/min Temp. 3: 270 °C (6 min)

Die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem Programm "Chromstar" (Version 3.245, SES Analysensysteme).

2.3.3 Identifizierung und Quantifizierung

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte über einen Vergleich der absoluten bzw. relativen Retentionszeiten (RT bzw. RRT) mit den jeweiligen RT der Standardsubstanzen. Die RT wurden durch Injizieren von Standardgemischen sowie der technischen Gemische Aroclor 1242, 1254 und 1260 erhalten, deren Zusammensetzungen vollständig bekannt sind (Schulz et al.,

1989). Die Quantifizierung wurde mit Hilfe von Standardgemischen bekannter Konzentrationen durchgeführt. Zu Beginn dieser Arbeit wurde mit einem quantitativen CB-Standard gearbeitet, der durch den erweiterten CB-Standard Kiel II ersetzt wurde (Zusammensetzung s. Anhang, Tabelle A3). Die Konzentrationen des CB-Standards lagen zwischen 0.5 und 1.75 pg/µl pro Komponente, die des Pestizidstandards zwischen 3.7-8.7 pg/µl (der Ur-Standard wurde durch Einwaage der Reinsubstanzen und anschließende Verdünnung mit n-Hexan erhalten). Ein Chromatogramm des erw. CB-Standards Kiel II ist in Abb. 13 dargestellt. 2 µl dieses CB-Standards wurden täglich zu Beginn und am Ende einer Meßreihe injiziert.

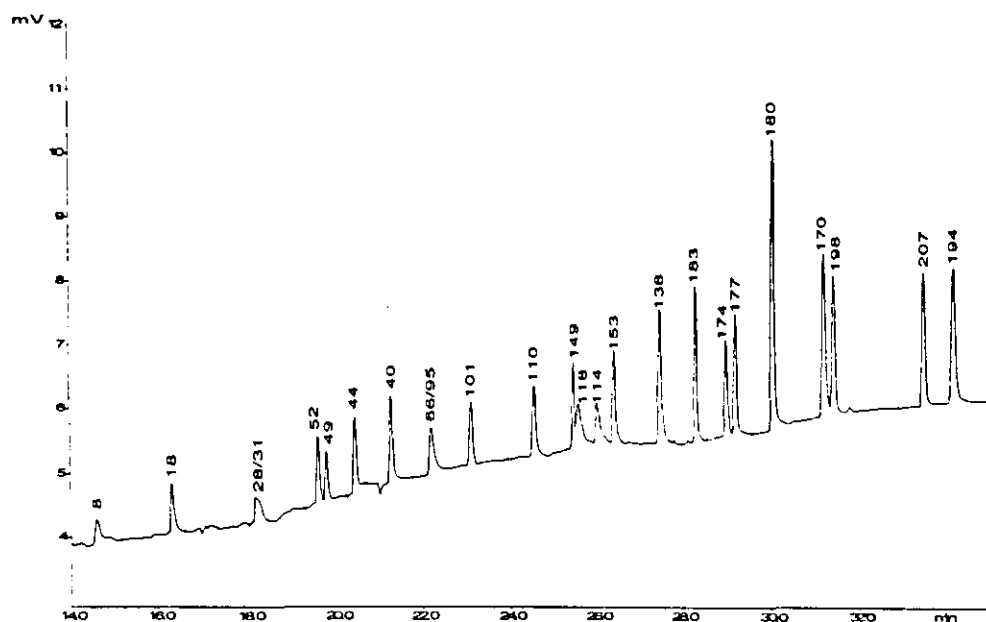


Abb. 13: Chromatogramm des erweiterten CB-Standards Kiel II. Nummern über den Peaks geben die CB-Nummerierung wieder.

Aus den Peakhöhen und den bekannten Konzentrationen wurden die Responsefaktoren (RF) berechnet:

$$RF = \text{Peakhöhe} / \text{Menge}$$

RF stellen eine substanzabhängige Größe dar und müßten theoretisch für jede Einzelsubstanz berechnet werden. Arbeiten von Schulz (1990) haben jedoch gezeigt, daß ein im Vergleich zum Gerätefehler vernachlässigbarer Fehler entsteht, wenn CB, die nicht im Standard enthalten sind, den RF von dem zuvor eluierenden Standard-CB erhalten. Mit dem RF von CB 66/95 wurde nicht gearbeitet, da die 1:1 Zusammensetzung nicht den Probenzusammensetzungen entspricht und so die Ergebnisse verfälscht werden könnten. Die Konzentrationen der Proben wurde durch geeignete Verdünnungen so gewählt, daß der Hauptteil der CB im Bereich des injizierten Standards lagen, die höchste Konzentration (meist CB 153) jedoch nicht > 15 pg/injiziertes

Volumen betrug. So wurde sichergestellt, daß im linearen Bereich des Detektors gearbeitet wurde. Der lineare Bereich des ECD wurde durch die Injektion von Verdünnungsreihen ermittelt und lag zwischen 0.1-25 pg/Komponente. Die Chromatogramme wurden mit Hilfe der Auswertesoftware manuell integriert, so daß die Basislinie und Peakform ständig kontrolliert wurden. Die so bestimmten Gehalte wurden mit den Wiederfindungsraten (WF) der internen Standards korrigiert, in Molgehalte umgerechnet und auf mit n-Hexan extrahierbares Lipid bezogen.

Mit dem beschriebenen Verfahren wurden in den Chromatogrammen insgesamt 46 Peaks als CB (Einzelkongenere und koeluiierende CB: 52, 44, 74, 70, 66/95, 91, 92, 90/101, 99, 97, 136, 77/110, 82/151, 107, 123/149, 118, 146, 153, 105/132, 141, 179, 130, 137/176, 138/160, 158, 126/129/178, 175, 187, 183, 128, 185, 174, 177, 156/171/202, 157/173/201, 172, 197, 180, 193, 191, 170/190, 199, 196/203, 189, 195/208 und 194) und 5 als chlorierte Pestizide (α -, γ -HCH, DDE, DDD und DDT) eindeutig identifiziert und quantifiziert. CB, die von der SE-54 Kapillare vor CB 52 eluieren, lagen in den Säugerproben unter den Nachweisgrenzen (NWG, s. Kap. 2.3.6). CB 49, 83, 84 und 135 wurden nicht quantifiziert, da diese teilweise von Störpeaks überlagert waren. CB 87/115 und 85 waren aufgrund des DDE-Peaks nur als Schultern im Chromatogramm zu erkennen und wurden deshalb nicht ausgewertet. In Abb. 14 ist ein "typisches" CB-Chromatogramm einer Schweinswal-Speckprobe dargestellt.

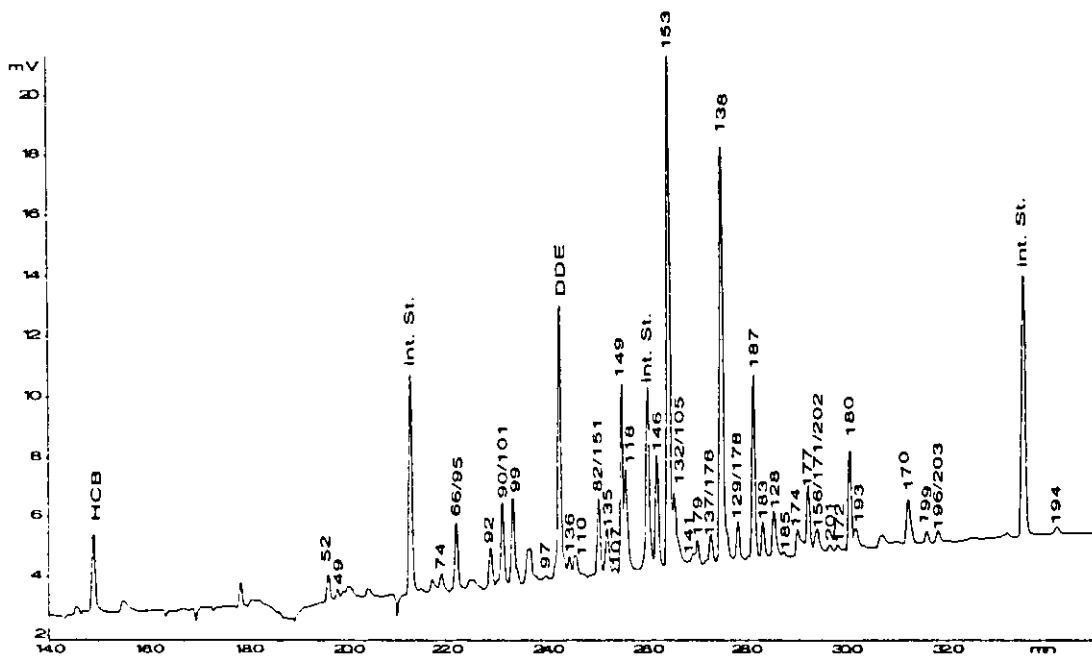


Abb. 14: CB-Chromatogramm einer Speckprobe des Schweinswals 18784. Nummern über den Peaks geben die CB-Nummerierung wieder.

2.3.4 Multidimensionale Gaschromatographie (MDGC)

Wie in Kapitel 2.3.1 erwähnt, ist die Trennung aller 209 CB mittels der eindimensionalen GC nicht möglich. So können viele der toxischen non-ortho (z. B. CB 77 und 126) und mono-ortho CB (z. B. CB 105, 156 und 157) von der für die CB-Analytik wichtigen SE-54 Kapillare nur mit koeluierenden Kongeneren detektiert werden (die SE-54 Kapillare stellt die einzige Säule dar, für die die Retentionsparameter aller CB bekannt sind (Mullin et al., 1984)). Um individuelle CB zu bestimmen, wird deshalb häufig der GC-Messung ein clean-up Schritt mittels Aktivkohle vorangestellt (Creaser et al., 1992). Dieses Material besitzt eine höhere Affinität zu non-ortho CB als zu CB mit 2-4 ortho-Cl, die somit von ersteren abgetrennt werden können. Da diese Separation nur fast quantitativ erfolgt, bleiben die beschriebenen Probleme bei einer anschließenden Messung mittels eindimensionaler GC größtenteils bestehen: In Umweltproben, in denen z.B. CB 77 sehr viel geringer als CB 110 enthalten ist, entspricht oder übersteigt die von der Graphitsäule koeluiierende Konzentration von CB 110 die von CB 77 (Kannan et al., 1991).

Eine zuverlässige und problemlose Methode zur Bestimmung individueller CB ist durch die MDGC gegeben. Mit diesem Verfahren können alle 209 Kongenere als Einzelsubstanzen analysiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei verschiedenen MDGC-Systemen gearbeitet, die im nachfolgenden beschrieben werden.

2.3.4.1 Prinzip

Multidimensionale GC-Systeme enthalten zwei hintereinander geschaltete GC-Säulen unterschiedlicher Polarität. Die Systeme sind meist mit zwei getrennt beheizbaren Öfen und zwei getrennten Detektoren ausgestattet. In der MDGC wird eine Probe auf der ersten Säule (Monitorsäule) getrennt und das Chromatogramm mit dem ersten Detektor (Monitordetektor) aufgenommen. Aufgrund der Monitorchromatogramme wird entschieden, welcher Teil des Eluates der ersten Säule bei einer erneuten Injektion einer Trennung auf der zweiten Säule (Hauptsäule) zugeführt werden soll (Heart-cutten oder kurz cutten). Durch die unterschiedliche Polarität der Hauptsäule werden Komponenten, die von der Monitorsäule koeluieren, auf der Hauptsäule getrennt und als Einzelpeaks registriert (Schomburg, 1987). Die Schwierigkeit bei dieser Technik stellt die totvolumen- und adsorptionsfreie Kopplung der Säulen dar. Um Probleme mit beweglichen Teilen bei höheren Temperaturen zu vermeiden, muß die Säulenschaltung im Probenweg ventillos und inert sein. Für die vorliegende Arbeit wurden zwei MDGC-Systeme verwendet, die mit unterschiedlichen Kopplungstechniken arbeiten.

2.3.4.2 Siemens Sichromat II

Die hier verwendete Säulenschaltung beruht auf einem von Deans (1968, 1981) beschriebenen Prinzip der ventillosen Kopplung von Trennsäulen und wurde von Siemens in Form der sogenannten "Live-Schaltung" mit dem "Live-T-Stück" als Kopplungstechnik verfeinert (s. Abb. 15, 16).

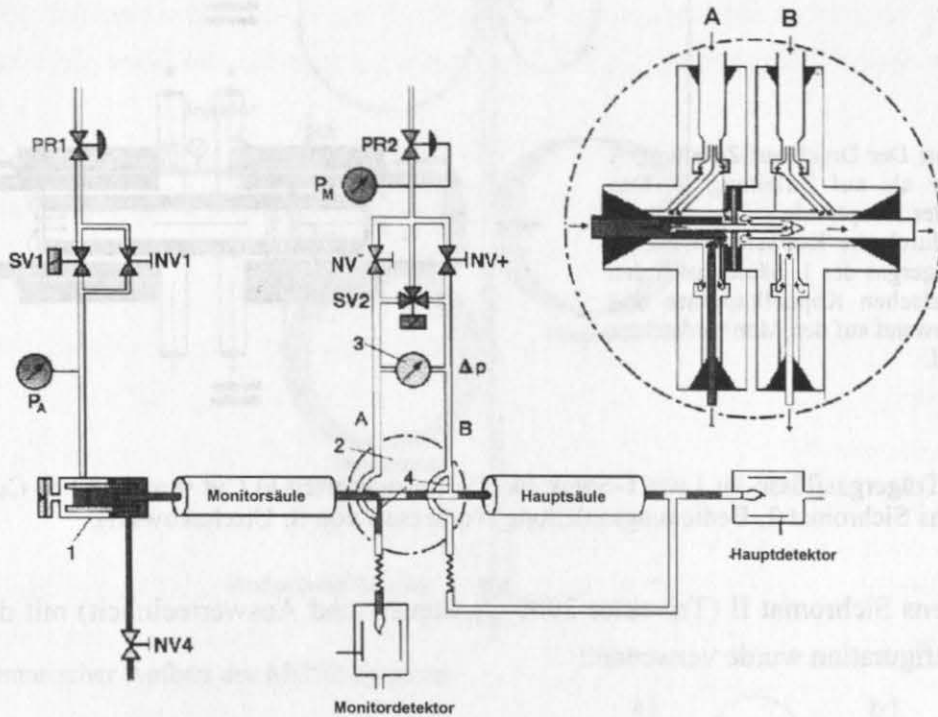
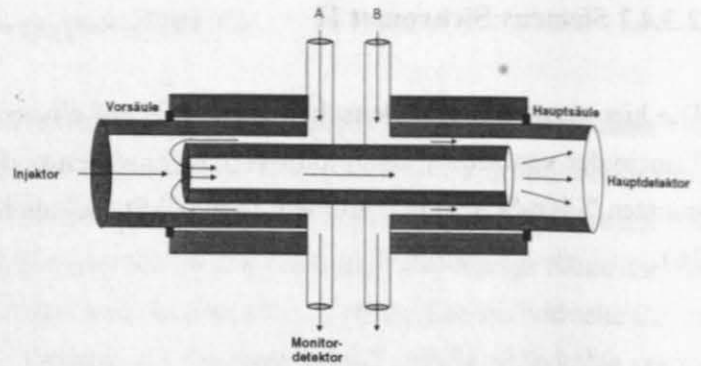


Abb. 15: Schematische Darstellung der "Live-Schaltung" und Aufbau des "Live-T-Stückes".

In dem Live-T-Stück sind beide Säulen über eine Platin-Iridium-Koppelkapillare geschoben. Der Trägergasfluß in der Koppelkapillare ist durch Druckänderungen am Live-T-Stück variabel. Die Live-Schaltung ist eine pneumatische Brückenschaltung nach dem Prinzip der Wheatstone'schen Brücke. Die Nadelventile NV+ und NV- sowie die Drosselkapillaren DS1 und DS2 (vergl. Abb. 15) stellen die Strömungswiderstände der Brückenschaltung dar. Über die Nadelventile kann die Druckdifferenz zwischen A und B geregelt werden. Mit dem Magnetventil "Cut" kann entweder NV+ oder NV- überbrückt und so die Druckdifferenz schlagartig umgeschaltet werden. Dadurch sind Strömung und Strömungsrichtung in der Verbindungskapillare so wählbar, daß die Techniken "Cut = ein" sowie "Cut = aus" möglich sind. Die Magnet-Nadelventilkombination "Back" erlaubt es außerdem, den Trägergasdruck P_A so zu verringern, daß P_M viel höher ist und sich die Strömungsrichtung in der Monitorsäule umkehrt. Durch diesen "backflush" werden Komponenten auf der ersten Säule zurückgespült (Abb. 16).

a) Cut = ein: Der Druck auf Zuleitung B ist geringer als auf Zuleitung A. Dadurch ergibt sich eine Druckdifferenz über die Koppelkapillare. Das Trägergas strömt vorwärts durch die Koppelkapillare über die 2. Trennsäule zum Hauptdetektor.



b) Cut = aus: Der Druck auf Zuleitung A ist geringer als auf Zuleitung B. Das Trägergas der Hauptsäule strömt dadurch rückwärts durch die Koppelkapillare, so daß das Trägergas der 1. Säule durch den Ringspalt zwischen Koppelkapillare und Säuleninnenwand auf den Monitor-detektor gespült wird.

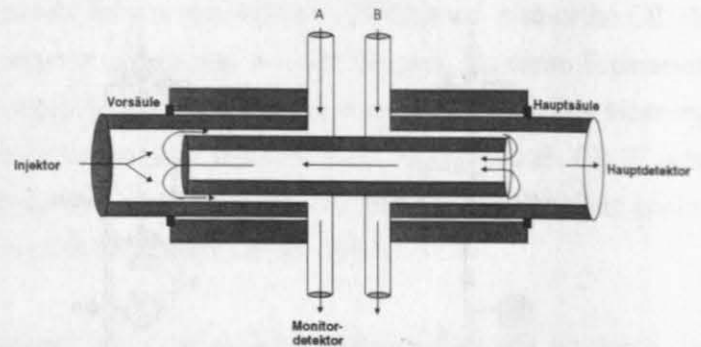


Abb. 16: Trägergasflüsse im Live-T-Stück für die Betriebsarten a) Cut = aus und b) Cut = ein (Abb. aus Siemens Sichromat 2, Bedienungsanleitung, verbessert von S. Utschakowski).

Ein Siemens Sichromat II (Trivektor 2000 als Steuer- und Auswerteeinheit) mit der folgenden Gerätekonfiguration wurde verwendet:

Injektor:	Programmierbarer Temperaturverdampfer (PTV), on-column	
	Temp. 1: 60 °C (1 min), Rate ballistisch, Temp. 2: 200 °C (1 min)	
Monitorsäule:	SE-54 (Macherey-Nagel), 25 m, 0.32 mm i. D., 0.15 µm Filmdicke	
Hauptsäule:	OV-210 (Macherey-Nagel), 30 m, 0.32 mm i. D., 0.15 µm Filmdicke	
Trägergas:	Wasserstoff (5.0), nachgereinigt mit Gascleanfilter Oxygen (Chrompack)	
Trägergasdruck:	Monitorsäule 0.8 bar, Hauptsäule 0.4 bar	
Detektoren:	⁶³ Ni-ECD, 300 °C, Spülgas: 30 ml/min Stickstoff (5.0), Basis: 280 °C	
Temperaturprog.:	Ofen 1	Ofen 2
	Temp.1: 140 °C (1min)	170 °C (20 min)
	Rate 1: 4 °C/min	4 °C/min
	Temp. 2: 270 °C (6 min)	240 °C

2.3.4.3 Fisons MCSS

Als zweites MDGC- System wurde der von FISIONS neuentwickelte MCSS (Moving Column Stream Switching) Gaschromatograph verwendet (Abb. 17).

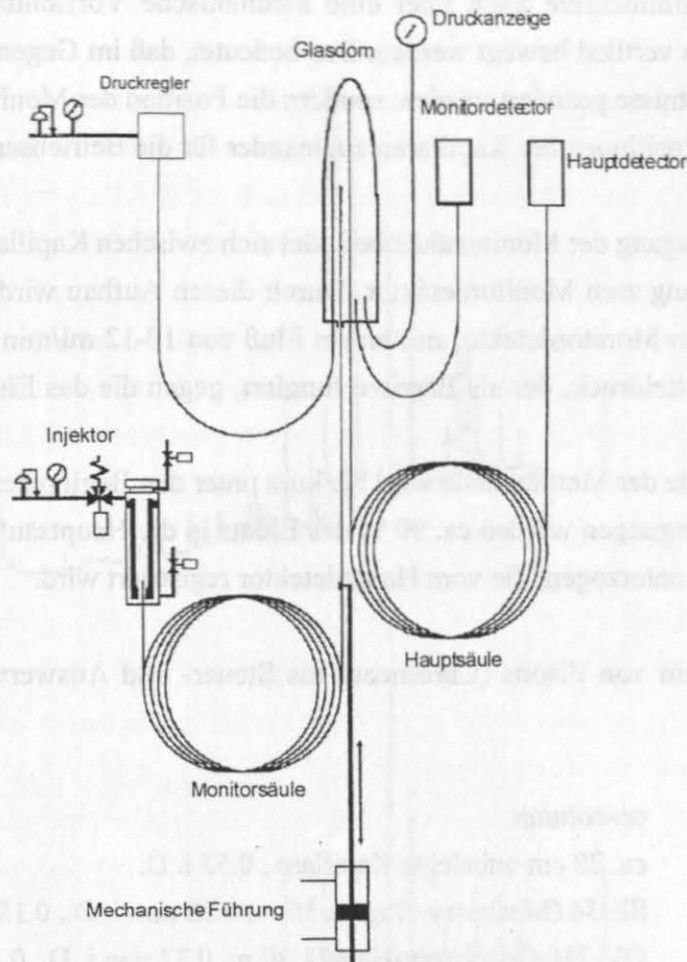


Abb. 17: Schematischer Aufbau des MCSS-Systems.

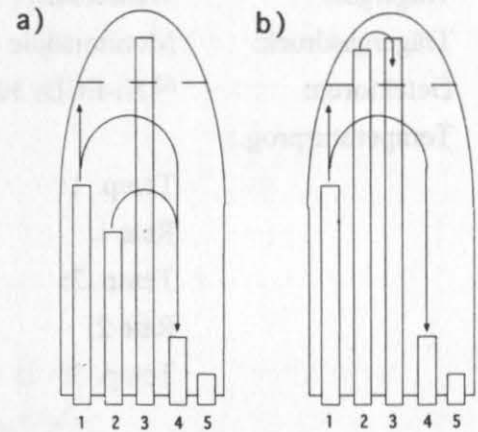


Abb. 18: Glasdom des MCSS-Systems mit der Säulenpositionierung für die Betriebsarten a) Cut = aus und b) Cut = ein. Oberhalb der gestrichelten Linie beträgt das Volumen ca. 100 μ l (weitere Erklärungen s. Text).

Die neuartige Säulenschaltung besteht aus einem engen Glasdom, in dem über Metallführungen 5 Kapillarenden bzw. -anfänge ragen (s. Abb.18):

1. Eine kurze Verbindung zum Druckregler, über die der Trägergasdruck im Dom (Mitteldruck) und in der Hauptsäule reguliert wird (ca. 6 mm unterhalb der Hauptsäule fixiert)
2. Das Ende der Monitorsäule
3. Der Anfang der Hauptsäule (in der Spitze des Doms positioniert)
4. Eine Drossel zum Monitordetektor (unterhalb der Monitorsäule)
5. Eine Verbindung zur Druckanzeige, die den vorhandenen Domdruck wiedergibt

Das Ende der Monitorsäule kann über eine mechanische Vorrichtung und durch spezielle Graphitdichtungen vertikal bewegt werden. Das bedeutet, daß im Gegensatz zum Siemens-Gerät keine Druckverhältnisse geändert werden, sondern die Position der Monitorsäule variiert wird. In Abb. 18 sind die Positionen der Kapillaren zueinander für die Betriebsarten Cut = aus und Cut = ein dargestellt:

Cut = aus: Der Ausgang der Monitorsäule befindet sich zwischen Kapillare 1 und 3 und ca. 5 mm über der Verbindung zum Monitordetektor. Durch diesen Aufbau wird das Eluat der Monitorsäule komplett zum Monitordetektor mit einem Fluß von 10-12 ml/min geleitet. Gefördert wird dies durch den Mitteldruck, der als Barriere fungiert, gegen die das Eluat nicht zur Hauptsäule gelangt.

Cut = ein: Das Ende der Monitorsäule wird bis kurz unter den Beginn der Hauptsäule geschoben. Unter diesen Bedingungen werden ca. 90 % des Eluats in die Hauptsäule überführt und so einer zweiten Trennung unterzogen, die vom Hauptdetektor registriert wird.

Das MDGC-System von Fisons (Chromcard als Steuer- und Auswerteeinheit) war wie folgt konfiguriert:

Injektor:	on-column	
Vorsäule:	ca. 20 cm unbelegte Kapillare , 0.53 i. D.	
Monitorsäule:	SE-54 (Macherey-Nagel), 50 m, 0.32 mm i. D., 0.15 µm Filmdicke	
Hauptsäule:	OV-210 (Macherey-Nagel), 30 m, 0.32 mm i. D., 0.15 µm Filmdicke	
Trärgas:	Wasserstoff (5.0), nachgereinigt mit Gascleanfilter Oxygen (Chrompack)	
Trärgasdruck:	Monitorsäule 0.9 bar, Hauptsäule 0.6 bar	
Detektoren:	⁶³ Ni-ECD, 300 °C, Spülgas: 30 ml/min Stickstoff (5.0), Basis: 300 °C	
Temperaturprog.:	Ofen 1	Ofen 2
	Temp. 1: 70 °C (1min)	100 °C (20 min)
	Rate 1: 25 °C/min	25 °C/min
	Temp. 2: 160 °C (0 min)	160 °C
	Rate 2: 6 °C/min	4 °C/min
	Temp. 3: 270 °C (10 min)	240 °C (2 min)

2.3.4.4 Identifizierung und Quantifizierung

Mit Hilfe der MDGC wurden in 80 % der Proben folgende Peakgruppen untersucht: 66/95, 90/101, 77/110, 82/151, 123/149, 105/132, 126/129/178, 156/171/202, 157/173/201 (d. h. 9 der insgesamt 14 mit Hilfe der eindimensionalen GC identifizierten Gruppen). Diese Peakgruppen beinhalten die im Hinblick auf den zu untersuchenden CB-Metabolismus und die durchzuführende Risikoabschätzung (s. Kap. 4.6) wichtigen Kongenere.

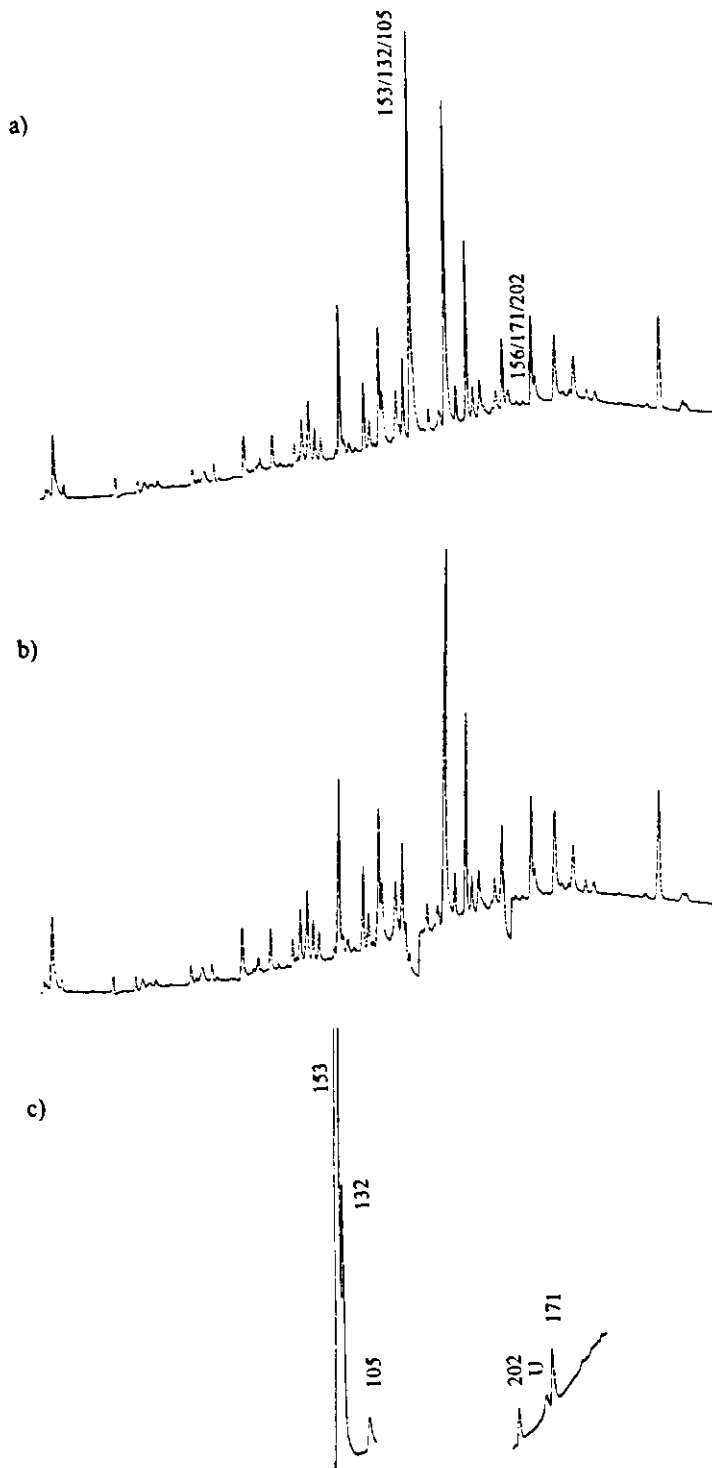


Abb. 19: Chromatogramme der Speckprobe des Schweinswals 18236: a) Chromatogramm des Monitordetektors ohne Cut (CB 153 und 132 sind hier aufgrund der veränderten GC-Parameter im Vergleich zur eindimensionalen GC nicht angetrennt), b) Chromatogramm des Monitordetektors mit Cut, c) Chromatogramm des Hauptdetektors (Cuts). CB 153, 132 und 105 in stark gespreitzter Darstellung, CB 156 < NWG, U = unbekannter Peak aus dem GC. Nummern über den Peaks geben die CB-Nummerierung wieder.

Die Technik des Heart-cuttings wird im folgenden beschrieben: Zur Feststellung der RT auf der Monitorsäule wurden Analysen von technischen bzw. Standard-Gemischen ohne heart-cutting durchgeführt. Mittels der Chromatogramme konnten die Cut-Zeiten (Cut = ein, Cut = aus) der ausgewählten Peakgruppen festgelegt werden (0.1 min vor und 0.1 min nach der Peakspitze). Die Bestimmung der RT und der Elutionsfolge der CB auf der Hauptsäule erfolgte durch Heart-cutting der Standard-Gemische und von Einzelstandards. Die Monitorchromatogramme zeigten im Bereich der herausgeschnitten Peaks ein negatives Schaltsignal. Nach diesen Vorarbeiten wurden 2 Kombinationen der durchzuführenden Cuts so zusammengestellt, daß keine Überlappungen der Peaks auf der Hauptsäule und Störungen durch Schaltsignale auftraten. Abb. 19 zeigt das Monitorchromatogramm mit Cut sowie die getrennten CB auf der Hauptsäule anhand eines Aroclor 1254. Aus den Peakhöhen wurden die Verhältnisse der geschnittenen CB-Kombinationen gebildet, diese auf die durch eindimensionale GC bestimmten Gehalte übertragen und so die Werte der individuellen CB ermittelt.

Die CB 77, 126, 157 und 173 lagen in allen Säugerproben unter den Nachweisgrenzen (NWG, s. Kap. 2.3.6, in den Fischproben > NWG). CB 123 konnte nur in den grönländischen Proben nachgewiesen werden. Bei der Auswertung der Paare 90/101 und 82/151 traten in 60 % der Proben Schwierigkeiten auf, so daß diese in den Tabellen A4 und A5 (Anhang) als Summen erscheinen. Der Anteil von 101 an der Summe 90/101 und der von 151 an der Summe 82/151 beträgt in allen auswertbaren Proben $\geq 95\%$. Weiterhin wurden nach Durchsicht aller mit der eindimensionalen GC gemessenen Chromatogramme in einigen Proben "auffällige" Peaks (z.B. CB 74, 180, DDD, α -HCH) gecuttet, um eventuelle Störsubstanzen zu erkennen. Das CB-Paar 138/160 wurde exemplarisch in einer Probe untersucht. CB 160 konnte nicht identifiziert werden. Da zudem CB 160 in den technischen Gemischen Clophen A30-A60 und Aroclor 1016-1260 nur in sehr geringen Anteilen vorkommt, wurde für alle Proben CB 138 als Einzelkongener angenommen. Letzteres gilt auch für CB 170 in dem Paar 170/190.

2.3.5 Blindwert der Gesamtprozedur

In regelmäßigen Abständen (jeweils vor einem Satz von 5 Proben) wurden Blindwerte der Methode (Gesamtprozedurblank) erstellt, indem die vollständige Aufarbeitung ohne Zugabe von Probenmaterial durchgeführt wurde. Getrennte Blindwerte für die verschiedenen Organe wurde gemessen, da sich die Volumina für die Al_2O_3 -Chromatographie und die Verdünnungen für die Gaschromatographie unterschieden. In den Chromatogrammen der Blindwerte (s. Abb. 20), die mit der eindimensionalen GC aufgenommen wurden, durften keine Peaks > 0.4 pg im Bereich der CB auftreten. Der Blindwert wurde bei der Quantifizierung berücksichtigt.

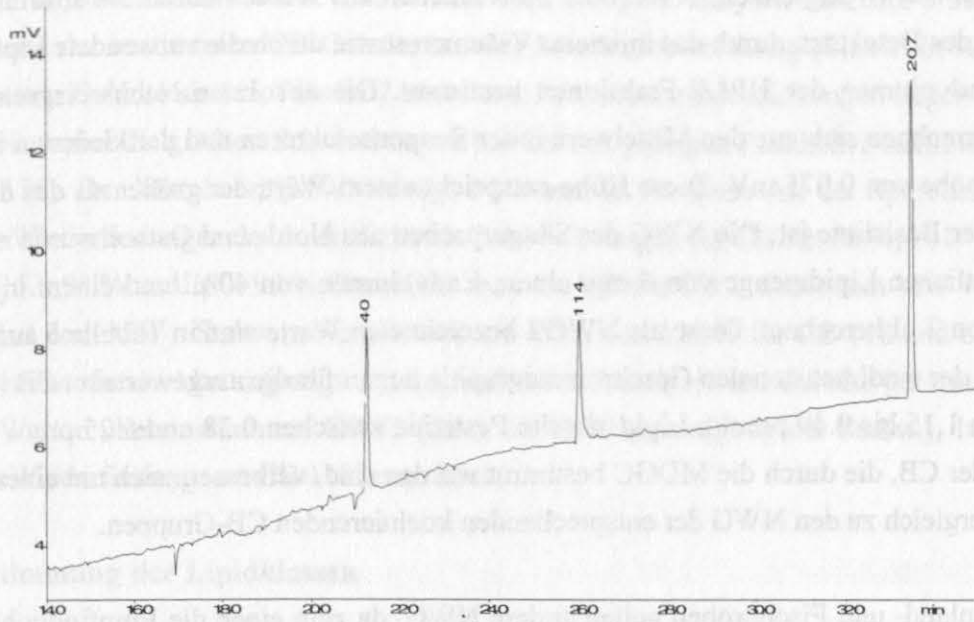


Abb. 20: Chromatogramm eines Gesamtprozedurblanks für Gehirnproben. Nummern über den Peaks geben die CB-Nummerierung wieder.

2.3.6 Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Methode

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die relativen Nachweisgrenzen (NWG) der in der vorliegenden Arbeit angewandten analytischen Methode.

Tabelle 6: Relative Nachweisgrenzen (NWG) der angewandten analytischen Methode (NWG I: für die Säugerproben der Nord- und Ostsee berechnet, NWG II: für die Grönland- und Fischproben berechnet).

CB-Nr.	NWG I (pmol/g Lipid)	NWG II (pmol/g Lipid)	CB-Nr.	NWG I (pmol/g Lipid)	NWG II (pmol/g Lipid)	CB-Nr.	NWG I (pmol/g Lipid)	NWG II (pmol/g Lipid)
8	6.99	1.91	110	0.59	0.15	174	0.74	0.15
18	2.89	0.70	82/151	1.05	0.25	177	0.58	0.12
31	2.97	0.61	82	0.59	0.15	156/171/202	0.60	0.12
28	1.70	0.34	151	0.53	0.14	156	0.34	0.08
52	1.15	0.30	135	1.05	0.25	171	0.31	0.08
49	1.05	0.30	107	1.16	0.28	202	0.31	0.08
47/48/75	1.05	0.30	149	1.12	0.25	157/173/201	0.60	0.12
44	1.44	0.37	123	0.62	0.15	157	0.34	0.08
40	1.40	0.35	118	1.16	0.24	173	0.31	0.08
74	1.40	0.35	114	1.47	0.33	201	0.31	0.08
70	1.40	0.35	146	1.33	0.30	172	0.58	0.12
66/95	1.20	0.26	153	0.66	0.15	197	0.53	0.11
66	0.69	0.17	132	0.67	0.15	180	0.40	0.09
95	0.62	0.15	105	0.37	0.09	193	0.40	0.09
91	1.20	0.26	141	0.67	0.15	191	0.40	0.09
60/56	1.34	0.29	179	0.61	0.14	170/190	0.57	0.11
92	1.20	0.26	130	0.67	0.15	199	0.49	0.11
84	1.20	0.26	176/137	0.61	0.14	203/196	0.49	0.11
90/101	1.19	0.26	138/160	0.72	0.16	189	0.53	0.12
90	0.62	0.15	158	0.72	0.16	208/195	0.47	0.11
101	0.62	0.15	126/129/178	0.69	0.15	207	0.47	0.10
99	1.19	0.26	126	0.40	0.09	194	0.63	0.13
83	1.19	0.26	129	0.36	0.08	HCB	0.38	0.11
97	1.19	0.26	178	0.33	0.08	DOE	0.78	0.16
87/115	1.19	0.26	175	0.66	0.15	DDD	1.46	0.27
85	1.19	0.26	187	0.66	0.15	DDT	5.25	0.43
136	1.08	0.24	183	0.49	0.10	alpha-HCH	0.76	0.13
77/110	1.16	0.28	128	0.54	0.11	gamma-HCH	1.28	0.22
77	0.64	0.17	185	0.49	0.10			

Die relativen Nachweisgrenzen (NWG) der individuellen CB werden durch die absolute Nachweisgrenze des Detektors, durch das injizierte Volumen sowie durch die verwendete Lipidmenge und das Endvolumen der HPLC-Fractionen bestimmt. Die absoluten Nachweisgrenzen des Detektors errechnen sich aus den Mittelwerten der Responsefaktoren und der kleinsten auswertbaren Peakhöhe von 0.075 mV. Diese Höhe entspricht einem Wert, der größer als das dreifache Rauschen der Basislinie ist. Die NWG der Säugerproben aus Nord- und Ostsee wurde mit einer durchschnittlichen Lipidmenge von 6 mg, einem Endvolumen von 40 µl und einem injizierten Volumen von 2 µl berechnet. Diese als NWG I bezeichneten Werte sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die NWG I der eindimensionalen Gaschromatographie liegen für die ausgewerteten CB in einem Bereich von 1.15 bis 0.49 pmol/g Lipid, für die Pestizide zwischen 0.38 und 5.25 pmol/g Lipid. Die NWG der CB, die durch die MDGC bestimmt worden sind, verbessern sich um einen Faktor von 2 im Vergleich zu den NWG der entsprechenden koeluierenden CB-Gruppen.

Für die Grönland- und Fischproben gelten andere NWG, da zum einen die Empfindlichkeit des Detektors zugenommen hatte, zum anderen die niedrigeren Gehalte der Proben veränderte Bedingungen erforderten. Die NWG II wurden mit einer durchschnittlichen Lipidmenge von 10 mg, einem Endvolumen von 30 µl und einem injizierten Volumen von 2 µl berechnet und liegen für die CB in einem Bereich von 0.3 bis 0.08 pmol/g Lipid, für die Pestizide zwischen 0.11 und 0.43 pmol/g Lipid.

Die Reproduzierbarkeit der Methode soll anhand eines zertifizierten Standards gezeigt werden.

Tabelle 7: Gemessene und zertifizierte CB-Gehalte des CRM 349 Standards.

CB-Nr.	Gehalt bestimmt (pmol/g)	Stabw. (%)	Gehalt zertifiziert (pmol/g)	Stabw. (%)	CB-Nr.	Gehalt bestimmt (pmol/g)	Stabw. (%)	Gehalt zertifiziert (pmol/g)	Stabw. (%)
52	388	13	514	13	179	53	11		
49	528	16			130	35	15		
47/48/75	422	12			176/137	88	17		
44	353	8			138	2430	11		
74	370	13			158	234	14		
70	133	22			126	9	13		
66	304	17			129	33	13		
95	425	17			178	197	13		
91	98	25			175	18	30		
92	460	14			187	991	12		
84	75	26			183	188	12		
90	116	20			128	204	11		
101	1176	20	1142	5	185	25	19		
99	997	15			174	100	15		
83	52	14			177	129	5		
97	249	12			156	69	9		
87/115	332	12			171	46	9		
85	356	10			202	19	9		
136	68	6			201	45	20		
77	20	15			172	80	19		
110	1112	15			180	646	12	715	8
151/82	671	11			193	92	15		
135	180	11			170/190	376	12		
107	210	14			199	84	13		
149	633	12			203/196	86	13		
123	153	12			189	11	8		
118	1942	11	1402	7	208/195	27	17		
153	2563	11	2622	4	194	102	12		
132	264	14							
105	191	14			HCB	159	12		
141	182	12			DOE	1163	16		

Das cod liver oil CRM 349 wurde dreifach der vollständigen Analysen-Prozedur unterzogen. Die Mittelwerte der bestimmten CB-Gehalte mit der Standardabweichung (Stabw. in %) sowie die zertifizierten Gehalte sind in Tabelle 7 enthalten. Die Standardabweichungen liegen zwischen 6 und 30 %, wobei die größten Schwankungen bei CB mit geringen Peakhöhen auftraten (z. B. CB 70, 84, 175). Der Mittelwert (MW) beträgt 14 % und ist für diese Art der Spurenanalytik sehr gut. Die Wiederfindungen der 5 zertifizierten Gehalte betragen für CB 52: 76 %, 101: 103 %, 118: 139 %, 153: 98 % und 180: 90 %. Berechnet man die WF für CB 118 mit dem MW + Stabw., für CB 52 mit dem MW - Stabw., so ergibt sich ein Wert von 129 % für CB 118 und 87 % für CB 52. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß 4 der 5 analysierten Gehalte gut mit den zertifizierten Werten übereinstimmen: CB 52 (unter der Berücksichtigung der Stabw.), 101, 153 und 180. Die Wiederfindung von CB 118 ist zu hoch.

2.4 Bestimmung der Lipidklassen

2.4.1 TLC-FID

Zum Oberbegriff der Lipide wird eine Reihe von Substanzklassen gezählt, wie z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, langkettige Alkohole, freie Fettsäuren, Wachs- und Sterolester, freies Cholesterol, Phospholipide und Glykolipide (Karlson, 1990). Herkömmliche Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Lipidklassen sind Säulen- oder Dünnschichtchromatographie mit anschließender gravimetrischer Bestimmung oder photometrischen Methoden (Christie, 1982). Die Bestimmung der Lipidzusammensetzung aus den Hexanextrakten wurde in der vorliegenden Arbeit mit einem Verfahren durchgeführt, welches eine Kombination aus Dünnschichtchromatographie und Flammenionisationsdetektion (TLC-FID) darstellt.

Die TLC-FID-Methode, welche als stationäre Phase anstatt von Dünnschichtplatten mit gesintertem Kieselgur beschichtete, wiederverwendbare Quarzstäbchen nutzt (Chromarods, S III, Iatron Laboratories, Inc., Tokyo, Japan, 152 mm Länge, 0.92 mm Durchmesser), wurde von Ackmann (1981) entwickelt. In einem Metallrahmen befinden sich 10 Chromarods, auf denen die Proben aufgetragen werden. Nach verschiedenen Entwicklungsschritten (s. u.) wird der Rahmen im Iatroscan MK5 (Iatron Laboratories, Inc., Tokyo, Japan) fixiert und die Stäbchen in der Flamme eines Flammenionisationsdetektors ganz oder partiell abgebrannt. Im letzteren Fall folgen weitere Entwicklungen mit anschließendem erneuten Abbrennen. Der Detektor registriert den entstandenen Stromfluß durch die Verbrennung der getrennten Lipidklassen, die somit mit Hilfe einer Chromatographie-Software registriert und ausgewertet werden können. Die Variationsmöglichkeiten dieser Methode bestehen in der Verwendung unterschiedlich polarer Lösungsmittelgemische und des einfachen oder mehrfachen partiellen Abbrennens (scannen) der Chromarods. Eine von Parrish (1987) entwickelte Methode zur Trennung von 9 Lipidklassen

(s. Tabelle 8) wurde leicht modifiziert für die Walproben dieser Arbeit verwendet, in denen maximal 6 Klassen erwartet werden (Kawai et al., 1988, Henderson et al., 1994).

2.4.2 Durchführung der Analysen

Instrumentelle Bedingungen

Das Iatroscan wurde mit einer Wasserstoffflußrate von 173 ml/min und einer Luftflußrate von 2 l/min betrieben. Die Scan Rate der Chromarods betrug 30 s/scan. Die Scanrichtung des Iatroscans und die Fließrichtung der Stäbchen waren gegenläufig. Die Datenaufnahme und Peakintegration erfolgten mit dem Programm T DataScan auf einem PC.

Reinigung der Chromarods

Nach jedem Gebrauch wurden die Stäbchen aus dem Rahmen genommen, 1 h in konz. Salpetersäure gereinigt, mit suprapurem Wasser gespült und mindestens 10 min in suprapures Wasser getaucht. Anschließend wurden die Chromarods wieder in den Rahmen eingesetzt, mit Aceton gespült und im Exsikkator gelagert. Vor dem Auftragen der Proben wurde zuerst ein blankscan ohne Datenaufnahme, dann ein blankscan mit Datenaufnahme aufgenommen, um die Sauberkeit der Chromarods zu überprüfen.

Auftragen der Proben

Das Auftragen der Proben erfolgte mit Hilfe eines speziellen Spotters (DC-Auftragegerät PS 01 der Firma SES). In dieses Gerät wurde eine 2 µl-Spritze fixiert, die exakt über den Chromarods positioniert werden konnte, und deren Inhalt mit konstanter Geschwindigkeit auf die Stäbchen aufgetragen wurde. Die Verwendung des Spotters hat im Vergleich zur manuellen Auftragung den Vorteil, die Probenauftragungen exakter und mit besserer Reproduzierbarkeit des Startpunktes durchzuführen. Pro Rahmen wurde jeweils ein Blindwert der Iatroscan-Prozedur, ein Standard (2 µg pro Komponente) und jeweils Doppelproben der Organextrakte (ca. 2-4 µg Lipid) analysiert. Nach dem Auftragen wurden die Rahmen 2 min auf eine beheizte Platte (60 °C) gelegt, um Lösungsmittelreste zu verdampfen, und anschließend in einer Feuchtigkeitskammer (CaCl₂-Lösung) konditioniert.

Entwicklungen und partielle Scans

Mit 4 verschiedenen Lösungsmittelsystemen sind 3 Chromatogramme pro Stäbchen aufgenommen worden. Die Entwicklungskammern wurden jeweils mit ca. 50 ml Flüssigkeit gefüllt. Zwischen den einzelnen Entwicklungen und zusätzlich vor dem Abbrennen wurden die Rahmen jeweils 5 min luftgetrocknet. In dem ersten Lösungsmittelsystem (Hexan-Diethylether-Ameisensäure 89:1:0.06) erfolgte eine doppelte Entwicklung (zuerst 25 min und dann 20 min) mit anschließendem partiellen Abbrennen der Stäbchen bis nach dem Keton-Peak, d. h. bis auf 2.8 cm vor dem Auftragungspunkt. In diesem Chromatogramm wurden die aliphatischen Kohlenwasser-

stoffe (HC), Wachsester (WE) und Ketone (KET) voneinander getrennt. Nach erneuter 5 min. Konditionierung in der Feuchtigkeitskammer folgte eine 35 min. Entwicklung in dem 2. Lösungsmittelgemisch (Hexan-Diethylether-Ameisensäure 80:20:0.12). Durch Scannen bis auf 1.2 cm wurde das 2. Chromatogramm mit der Trennung der Triglyceride (TG), freien Fettsäuren (FFA), aliphatischen Alkoholen (ALC) und Cholesterol (ST) erhalten. Das 3. Chromatogramm mit den sogenannten Aceton-mobilen Polarlipiden und der Gruppe der Phospholipide wurde nach erneuter Konditionierung, doppelter Entwicklung in 100 % Aceton (14 und 13 min) und doppelter Entwicklung im 4. Lösungsmittelgemisch (Dichlormethan-Methanol-Wasser 50:40:10) durch komplettes Abbrennen der Stäbchen erhalten.

2.4.3 Identifizierung und Auswertung

Die Identifizierung der Substanzklassen erfolgte über die relativen RT mit Hilfe eines Standardgemisches (Tabelle 8 und Abb. 21).

Tabelle 8: Zusammensetzung des Lipdstandards

Klasse	Abkürzung	Substanz
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	HC	n-Nonadecan
Wachsester	WE	Octadecylhexadecanoat
Ketone	KET	Hexadecan-3-on
Triglyceride	TG	Glyceryltrihexadecanoat
Freie Fettsäuren	FFA	Palmitinsäure
Aliphatische Alkohole	ALC	Hexadecan-1-ol
Freie Sterole	ST	Cholesterol
Aceton-mobile Polarlipide	AMPL	Glyceryl-1-monohehexadecanoat
Phospholipide	PL	Phosphatidylcholin

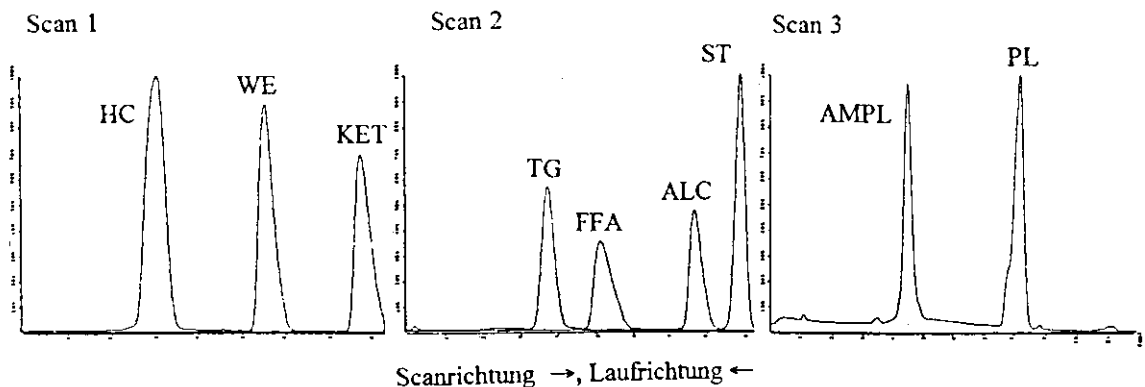


Abb. 21: TLC-FID-Chromatogramme des Lipidstandards (Scan 1-3), Abkürzungen s. Tabelle 8.

Die Zusammensetzung des Standards wurde so gewählt, daß die in den Proben vorkommenden Hauptsubstanzen oder strukturähnliche Vertreter enthalten waren. Exakte absolute RT können bei dieser Art der Chromatographie nicht erwartet werden. Die Konzentrationen des Standards

betragen 1 µg/µl pro Komponente. Die Verdünnungen der Proben wurden so gewählt, daß die Probenkonzentrationen in diesem Bereich lagen. Der Linearitätsbereich der Methode wurde zusätzlich mit Verdünnungsreihen überprüft. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der Peakflächen und dem aus dem Standard ermittelten Responsefaktor. Aus den Iatroscan-Daten wurde die relative Lipidzusammensetzung berechnet, die auf die gravimetrisch ermittelten Gesamtlipidgehalte bezogen worden ist.

2.5 Dibenzo-p-dioxin- und Dibenzofurananalytik

14 ausgewählte Speckproben (Anhang, Tabelle A9) sind von Dr. K. Olie, Institut für Umweltchemie und toxikologische Chemie, Universität Amsterdam, auf 2,3,7,8-substituierte Dibenzopdioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) hin analysiert worden. Die analytische Methode sei im folgenden kurz beschrieben:

Der Lipidanteil der Speckproben wurde bei 120 °C ausgeschmolzen und in Gasflaschen gesammelt. Nach Zugabe ¹³C-markierter Standards aller 17 zu untersuchenden PCDD und PCDF Kongenere (s. Tabelle 3 und Anhang, Tabelle A9) wurden die Lipide in wenig Dichlormethan gelöst und auf eine mit Aktivkohle gefüllte Säule aufgetragen. Daraufhin erfolgten in einer Soxhletapparatur mehrere Extraktionsschritte: unter Rückfluß 2 h mit Dichlormethan, 1 h mit Toluol und nach Wenden der Säule 16 h mit Toluol. Letzterer Extrakt wurde eingengt. Anschließend erfolgte ein clean-up mittels Säulenchromatographie über Silbernitrat auf Kieselgel und Aluminiumoxid. Darauf folgend wurde die Probe auf ca. 10 µl Nonan eingengt.

Die Trennung und Identifizierung der PCDD und PCDF erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie, gekoppelt mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (GC-HRMS). Die Gerätekonfiguration war folgende:

GC: HP 5970, Injektor: cold on-column, Trennsäule: SP 2331 (Supelco), 60 m, 0.32 mm i. D., 0.2 µm Filmdicke, Trägergas: Helium, Temperaturprogramm: Temp.1: 140 °C, Rate 1: 30 °C/min, Temp. 2: 200 °C, Rate 2: 2 °C/min, Temp. 3: 200 °C .

MS: Kratos concept S, doppelt fokussierendes Massenspektrometer, Sun Unix Datensystem, Auflösung 10000, Ionenquelle: EI, 40 eV, Single ion mode (SIM).

Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der internen Standards. Die Gehalte wurden in pg/g Lipid (nicht pmol/g) berechnet, da diese Einheit zur Berechnung der TEQ gebräuchlich ist. Die NWG wurden für OCDD mit 0.5-1.76, für OCDF mit 0.56 und für alle übrigen 2,3,7,8-substituierten PCDD und PCDF mit 0.05-0.09 pg/g Lipid angegeben. Eine ausführliche Beschreibung der analytischen Methode geben Olie et al. (1989) und Loonen (1994).

2.6 Statistische Methoden

Die statistischen Auswertungen erfolgten mit Hilfe des Softwarepakets SYSTAT® 5.2 für Macintosh sowie nach Vorschriften aus Statistik-Lehrbüchern (Sokal und Rohlf, 1995, Zar, 1993).

Der Test auf Normalverteilung der Daten wurde mit den Kenngrößen Schiefe (skewness, g_1) und Wölbung (kurtosis, g_2) von Verteilungsfunktionen durchgeführt (Sokal und Rohlf, 1995). Es zeigte sich, daß die Annahme der Normalverteilung der Daten (Gehalte und Molprozente) nicht in allen Fällen aufrechterhalten werden konnte. Aus diesem Grund wurde für die Beschreibung der Daten in Kapitel 3 und 4 die Angabe des Medians anstatt des Mittelwertes gewählt, da letzterer eine charakteristische Größe für normal verteilte Werte darstellt. Der Median ist robuster als der Mittelwert. Er ist u. a. beim Vorliegen weniger Meßwerte, asymmetrischer Verteilung und bei Verdacht auf Ausreißern zu bevorzugen (Sachs, 1992).

Zur Darstellung der Ergebnisse wurden teilweise Box-Whisker-Plots gewählt (Abb. 22). Die Linie innerhalb der Box stellt den Median dar, die untere Begrenzung (hinges) die 25 % Quartile, die obere Begrenzung die 75 % Quartile, der untere Whisker die 10 % Perzentile und der obere Whisker die 90 % Perzentile (Delta Graph®, Handbuch).

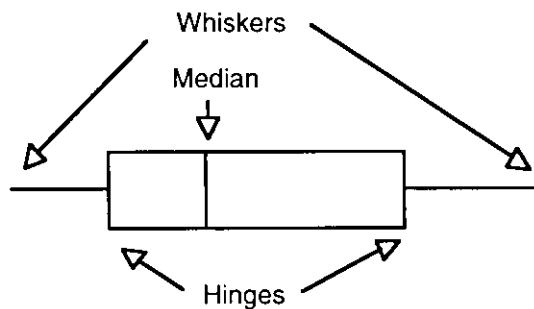


Abb. 22: Darstellung mit Erläuterungen eines Bow-Whisker-Plots.

Die Einfaktorielle Varianzanalyse wurde aufgrund asymmetrischer Verteilungen sowie teilweiser inhomogener Varianzen (F-Test bzw. F_{\max} -Test, Sokal und Rohlf, 1995) mit Hilfe eines nicht-parametrischen Verfahrens (Kruska-Wallis, Rangsummenverfahren) durchgeführt. Der anschließende Paarvergleich erfolgte mit einem Tukey-Typ ähnlichen Test für ungleiche Stichprobengrößen (Zar, 1993). Das Signifikanzniveau wurde mit $\alpha = 0.05$ festgesetzt. Die Ergebnisse sind schwach signifikant mit $p \leq 0.05$, signifikant mit $p \leq 0.01$ und hochsignifikant mit $p \leq 0.001$.

Als weiteres statistisches Verfahren wurde die Faktorenanalyse (speziell die Hauptkomponentenanalyse, PCA) angewendet. Ziel dieser Methode ist es, lineare Abhängigkeiten innerhalb eines Sets von Variablen auf wenige wichtige unabhängige Einflußfaktoren (kurz Faktoren) zurück-

zuführen (zu reduzieren). Somit können versteckte Zusammenhänge von Variablen erkannt werden und zur Interpretation von komplexen Datensätzen hilfreich sein. Ausgangspunkt der Faktorenanalyse stellt die Berechnung der Korrelationsmatrix der beobachteten Variablen dar, mit deren Hilfe wenige voneinander unabhängige Faktoren extrahiert werden. Als Maß für die Stärke und Richtung der Zusammenhänge zwischen Faktoren und ursprünglichen Variablen werden sogenannte Faktorladungen angegeben (loadings). Den Umfang an Varianzerklärung, den die Faktoren gemeinsam für eine Ausgangsvariable liefern, wird als Kommunalität (Summe der Faktorladungsquadrate) bezeichnet. Bei der hier angewandten Hauptkomponentenanalyse wird davon ausgegangen, daß die Varianz einer Ausgangsvariablen vollständig durch die extrahierten Faktoren erklärt werden kann. Des weiteren werden Faktorwerte (scores) berechnet, die wiedergeben, welche Werte bzw. welche Lage die Proben hinsichtlich der Faktoren einnehmen. Als letztes Stichwort seien die Eigenwerte der Faktoren genannt. Diese werden als Summe der quadrierten Faktorladungen eines Faktors über alle Variablen berechnet und sind somit ein Maß für die durch den jeweiligen Faktor erklärte Varianz der Beobachtungswerte (der Proben). Einzelheiten zur Faktorenanalyse sind in Backhaus et al., 1994, zu finden.

Für die Faktorenanalyse wurden die Daten zur Verbesserung der Homogenität der Varianzen in ihren Logarithmus (Basis 10) transformiert. Als Darstellungsart wurden sogenannte bi-plots gewählt (Gabriel, 1971, s. z. B. Abb. 44). In diesen Plots sind die Faktorwerte dargestellt sowie die Faktorladungen als Vektoren. Wenn ein Vektor den Kreis berührt, so wird die gesamte Varianz dieser Variablen von den dargestellten Faktoren erklärt (Kommunalität = 1). Die Korrelation zwischen zwei Variablen ist gegeben durch das Produkt aus Kosinus des Winkels zwischen den Vektoren (α) und den Vektorlängen. Vektoren, die in dieselbe Richtung zeigen ($\cos\alpha = 1$), korrelieren positiv miteinander, orthogonale Vektoren sind unkorreliert und entgegengesetzte Vektoren negativ miteinander korreliert.

2.7 Homogenität der Schadstoffverteilung in Leber- und Speckproben

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit sollte exemplarisch an Leber- und Speckproben eines Tieres überprüft werden, ob sich innerhalb dieser Probenarten die Schadstoffe homogen verteilen. Da es sich um methodische Vorarbeiten handelt, werden die Ergebnisse zu dieser Fragestellung an dieser Stelle diskutiert.

Proben des Schweinswals 18682 wurden für diese Fragestellung analysiert: neun Leberproben (L1-L9) aus verschiedenen Stellen des linken und rechten Leberlappens sowie eine Speckprobe in 7 horizontale Schichten unterteilt (Sp1: innere Speckschicht, an den Muskel anschließend, Sp7: äußere Speckschicht). In Abb. 23 sind die Σ CB-Gehalte sowie für die Pestizide die HCB- und DDE-Gehalte der Leber- und Speckproben dargestellt, in Abb. 24 die CB Muster anhand der MW und Stabw. der Proben L1-L9 und Sp1-Sp7.

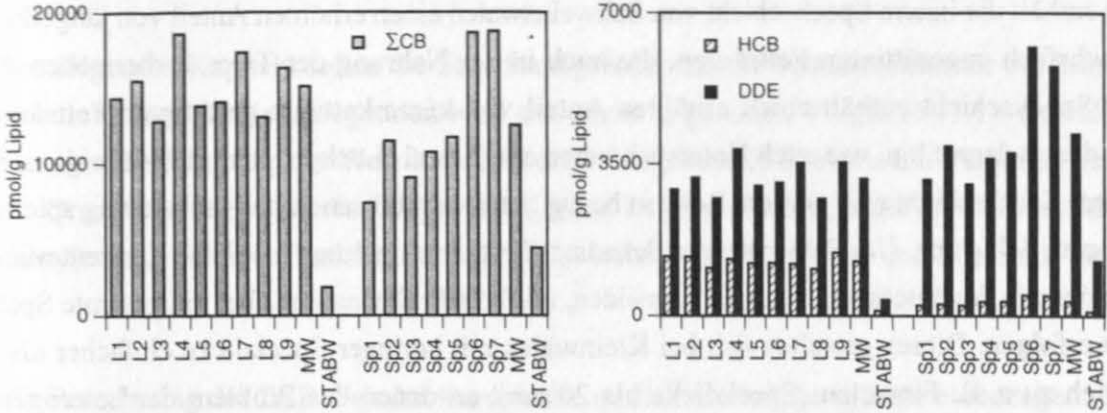


Abb. 23: Σ CB-, HCB- und DDE-Gehalte in den Proben L1-L9 und Sp1-Sp7 sowie MW und Stabw.

Die Stabw. der Σ CB-, HCB- und DDE-Gehalte in den Leberproben liegen im Bereich der Methodengenauigkeit (Σ CB: 15095 ± 1869 pmol/g Lipid, HCB: 1257 ± 119 pmol/g Lipid, DDE 3164 ± 374 pmol/g Lipid), ebenso wie die Stabw. der Molprozent (MW der Stabw 13.9 %). Die Leber kann deshalb als annähernd homogenes Organ in bezug auf die Schadstoffverteilung angesehen werden.

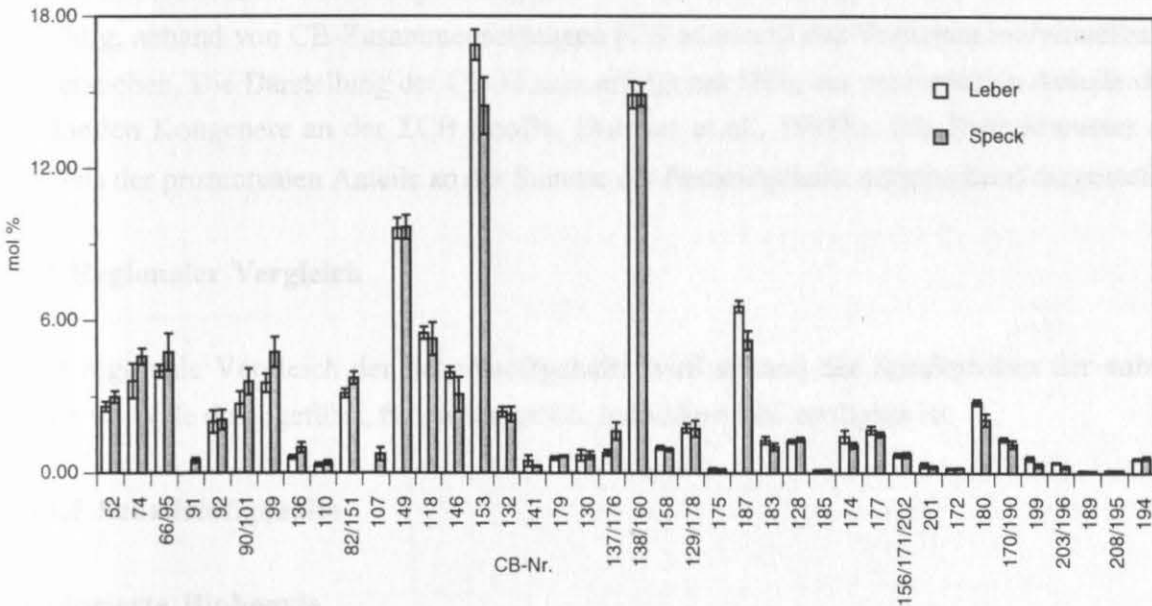


Abb. 24: CB- Muster der Leber- und Speckproben (MW und Stabw. aus L1-L9 und Sp1-Sp7).

Die CB-Muster in den Speckproben weisen geringe Unterschiede auf (MW der Stabw 9.7 %). In den Σ CB-, HCB- und DDE-Gehalten der Speckproben sind hingegen größere Schwankungen zu erkennen (Σ CB: 12554 ± 4449 pmol/g Lipid, HCB: 342 ± 101 pmol/g Lipid, DDE 4210 ± 1263 pmol/g Lipid). Die Gehalte der äußeren Schichten Sp6 und Sp7 sind deutlich höher als die der inneren Sp1-Sp5. Eine mögliche Begründung liegt in den unterschiedlichen Lipidzusammen-

setzungen der äußeren und inneren Speckschichten. Nach einer Untersuchung von Koopman et al. (1996) enthält die innere Speckschicht von Schweinswalen einen erhöhten Anteil von längerketten, mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die auch in der Nahrung der Tiere vorherrschen. Die äußere Speckschicht enthält einen erhöhten Anteil von kürzerkettigen gesättigten Fettsäuren. Dieses deutet darauf hin, wie auch Untersuchungen am Finwal (Lockyer et al., 1984) zeigten, daß die innere Speckschicht eine größere Rolle in bezug auf Fettmobilisation und- ablagerung spielt als die äußeren Schichten. Um Fehler bei der Schadstoffbestimmung durch mögliche Konzentrationsunterschiede in den Speckschichten zu vermeiden, muß die Probennahme über die gesamte Speckschicht erfolgen. Dieses gestaltet sich bei Kleinwalen mit geringer Speckdicke einfacher als im Vergleich zu z. B. Finwalen (Speckdicke bis 20 cm), an denen das Problem der heterogenen Verteilung von Schadstoffen im Speck beschrieben worden ist (Aguilar und Borrell, 1991).

3 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln sollen die Schadstoffgehalte und die Schadstoffmuster der Schweinswale beschrieben werden. Begonnen wird mit einem regionalen Vergleich (3.1), anschließend folgen eine Beschreibung der Wale innerhalb der 3 Seegebiete (3.2) sowie ein Vergleich verschiedener Organe desselben Tieres (3.3). Jedes Kapitel ist untergliedert in die Abschnitte chlorierte Biphenyle und chlorierte Pestizide. In Kapitel 3.4 werden die Ergebnisse der Lipidanalytik dargestellt.

In die Berechnung der Σ CB-Gehalte wurden alle quantifizierten Kongenere einbezogen: 52, 44, 74, 70, 66/95, 91, 92, 90/101, 99, 97, 136, 110, 82/151, 107, 149, 118, 146, 153, 105/132, 141, 179, 130, 137/176, 138, 158, 129/178, 175, 187, 183, 128, 185, 174, 177, 156/171/202, 201, 172, 197, 180, 193, 191, 170/190, 199, 196/203, 189, 195/208 und 194. Dies entspricht ca. 95 % aller in den Proben vorkommenden CB. Die Gehalte sind in pmol/g Lipid angegeben. Tabelle A4 und A5 (Anhang) enthalten eine Zusammenstellung aller ermittelten Schadstoffdaten der Säugerproben.

Innerhalb der Gruppe der CB gibt es große Variationen in den physiko-chemischen Eigenschaften (z. B. Fettlöslichkeit und Dampfdruck) und der Metabolisierbarkeit. Aus diesem Grund ist es wichtig, anhand von CB-Zusammensetzungen (CB-Mustern) das Verhalten individueller CB zu untersuchen. Die Darstellung der CB-Muster erfolgt mit Hilfe der prozentualen Anteile der individuellen Kongenere an der Σ CB (mol%, Duinker et al., 1988b). Die Pestizidmuster werden mittels der prozentualen Anteile an der Summe der Pestizidgehalte entsprechend dargestellt.

3.1 Regionaler Vergleich

Der regionale Vergleich der Schadstoffgehalte wird anhand der Speckproben der subadulten (m + w) Wale durchgeführt, für die die größte Individuenzahl verfügbar ist.

3.1.1 Schadstoffgehalte

Chlorierte Biphenyle

Tabelle 9 und Abb. 25 geben einen Überblick über die Mediane der Σ CB-Gehalte (pmol/g Lipid) in Speckproben der 3 Seegebiete. In Nord- und Ostsee sind die Mediane ähnlich: Der Median der subadulten Nordsee-Wale beträgt 47615, der der Ostsee-Wale 41846. Die Gehalte der subadulten Schweinswale aus grönländischen Gewässern liegen um den Faktor 10 niedriger (3736). Die Varianzanalyse zeigt, daß die Unterschiede zwischen Nord- und Ostsee einerseits und Grönland andererseits signifikant sind (Tabelle 9).

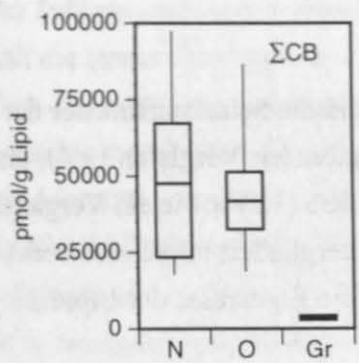


Abb. 25: ΣCB-Gehalte in Speckproben subadulter Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. (Gehalte in pmol/g Lipid) als Box-Plots (Erklärungen s. Kap. 2.6) dargestellt.

Tabelle 9: ΣCB-Gehalte in Speckproben subadulter Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus Grönländischen Gewässern. (Gehalte in pmol/g Lipid) sowie Ergebnisse der Varianzanalyse.

	Nordsee			Ostsee			Grönland			Varianzanalyse	Tukey-Typ-Test
	n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max	p	(Kruskal-Wallis)
ΣCB	11	47615	12710-108457	18	41846	15754-108504	4	3736	2520-4390	0.006	N>G**, O>G**

Chlorierte Pestizide

Eine Übersicht über die Pestizidgehalte sowie über die Ergebnisse der Varianzanalyse sind in Tabelle 10 zu finden, eine graphische Darstellung in Abb. 26. Die Mediane der HCB-, DDE-, DDD- und γ-HCH-Gehalte der subadulten Schweinswale steigen in der Reihe Grönland < Nordsee < Ostsee an. Signifikant sind die Unterschiede zwischen Ostsee und Grönland sowie der DDE-Unterschied zwischen Nord- und Ostsee und der γ-HCH-Unterschied zwischen Nordsee und Grönland. Die höchsten α-HCH-Gehalte sind in den Schweinswalen aus Grönland zu finden (151 pmol/g Lipid, G>N**). In den anderen Seegebieten liegen die Werte zwischen der NWG und 67 pmol/g Lipid (Nordsee) und 221 pmol/g Lipid (Ostsee). DDT konnte nur im Speck der grönländischen Schweinswale nachgewiesen werden (870 pmol/g Lipid).

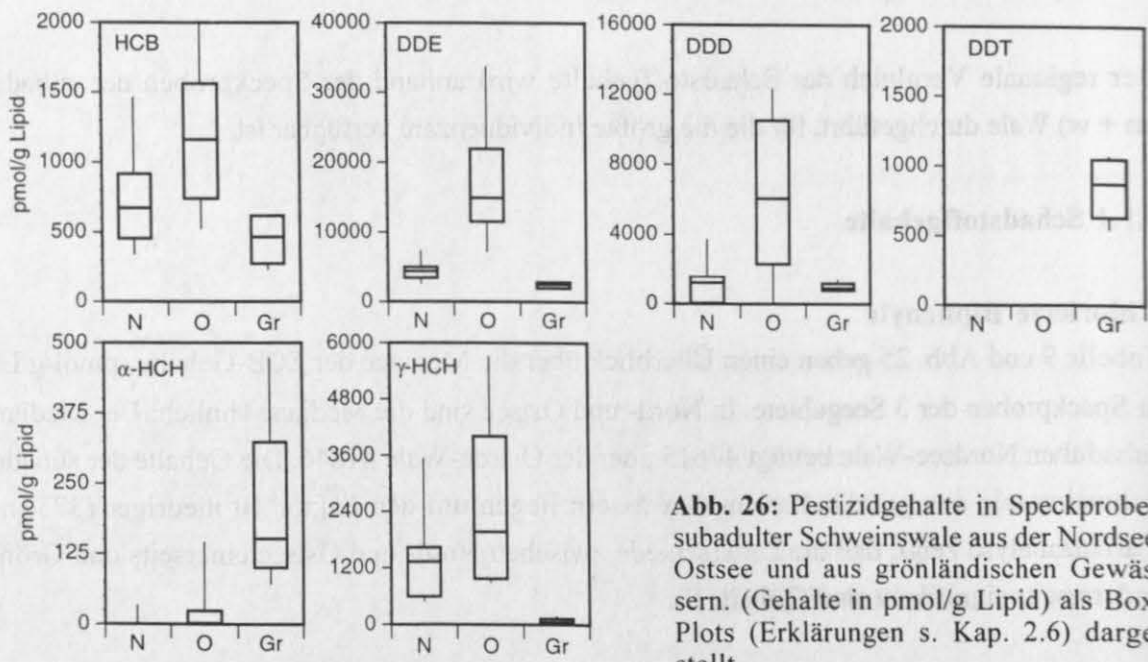


Abb. 26: Pestizidgehalte in Speckproben subadulter Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. (Gehalte in pmol/g Lipid) als Box-Plots (Erklärungen s. Kap. 2.6) dargestellt.

Tabelle 10: Pestizidgehalte in Speckproben subadulter Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. (Gehalte in pmol/g Lipid) sowie Ergebnisse der Varianzanalyse.

	Nordsee			Ostsee			Grönland			Varianzanalyse (Kruskal-Wallis)	Tukey-Typ-Test
	n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max	p	
HCB	11	672	340-1867	17	1161	483-3246	4	465	233-626	0.008	O>G*
DDE	11	4459	1860-8995	18	14946	5368-37401	4	2448	1687-2843	0.000	O>N*, O>G***
DDD	10	1210	19-5192	14	6056	12-18428	4	887	673-1406	0.010	O>G*
DDT	10	< 5.25		14	< 5.25		4	870	543-1070		
α-HCH	10	< 0.76	< 0.76-67	14	1	< 0.76-221	4	151	70-473	0.002	G>N**
γ-HCH	10	1333	385-4608	14	1966	385-6562	4	51	34-188	0.002	O>G**, N>G*

3.1.2 Schadstoffmuster

In den regionalen Vergleich der Schadstoffmuster werden neben den weiblichen und männlichen subadulten auch die männlichen adulten Schweinswale einbezogen, da beide Gruppen über gleiche Quellen und Ausscheidungsmöglichkeiten der Stoffe verfügen.

CB-Muster

Tabelle 11 gibt einen Überblick über die Mediane, Minima und Maxima der Molprozentage sowie über signifikante Unterschiede zwischen den Gebieten, Abb. 27 stellt die Mediane graphisch dar.

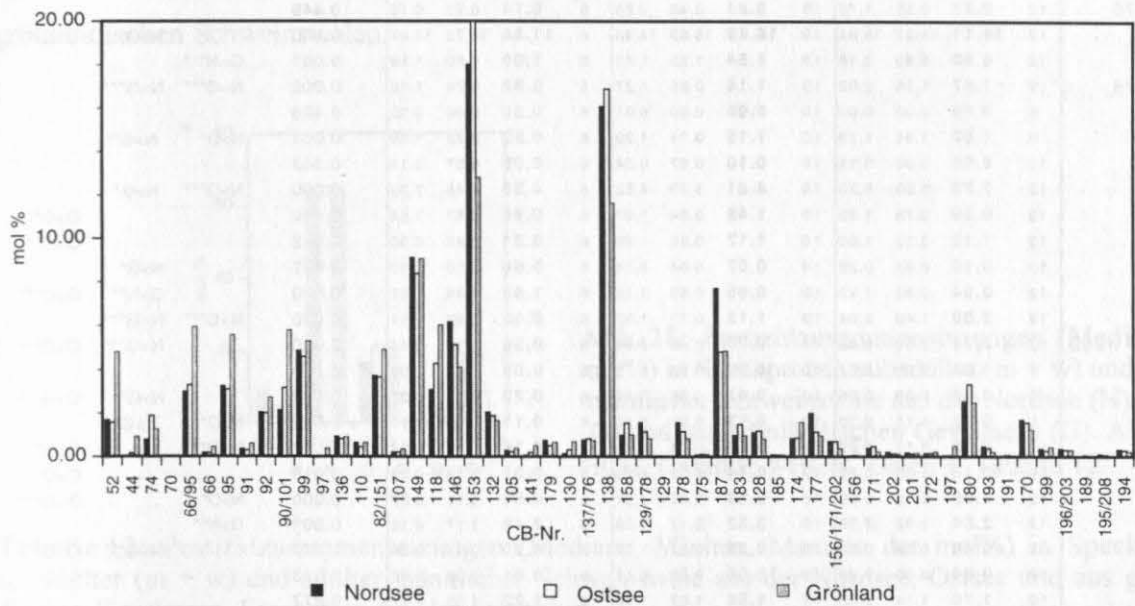


Abb. 27: CB-Zusammensetzungen (Mediane der mol%) in Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. CB geordnet nach der Elutionsfolge von einer SE-54-Kapillare. Durch MDGC bestimmte CB sind zusätzlich als Kongenerengruppen enthalten, z. B. CB 129 und 178 auch als [129/178], Daten s. Tabelle 11.

Tabelle 11: CB-Zusammensetzungen (Mediane, Minima, Maxima der mol%) in Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. Ergebnisse der Varianzanalyse. CB geordnet nach der Elutionsfolge von einer SE-54-Kapillare. Durch MDGC bestimmte CB sind zusätzlich als Kongenerengruppen enthalten, z. B. CB 129 und 178 auch als [129/178].

CB	Nordsee				Ostsee				Grönland				Varianzanalyse (Kruskal-Wallis)	Tukey-Typ-Test		
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	p	N/O	N/G	O/G
52	12	1.70	0.84	2.89	19	1.58	1.15	2.34	6	4.80	3.33	5.36	0.000		G>N***	G>O***
44	12	0.02	0.00	0.37	19	0.15	0.00	0.43	6	0.91	0.00	1.15	0.016		G>N*	G>O*
74	12	0.80	0.16	4.13	19	1.87	0.00	2.43	6	1.25	0.65	1.60	0.000	O>N***		
70	12	0.00	0.00	0.00	19	0.00	0.00	0.00	6	0.01	0.00	0.01	0.080			
[66/95	12	3.00	1.53	4.48	19	3.29	2.13	5.08	6	5.95	5.22	7.00	0.000		G>N***	G>O**]
66	6	0.18	0.04	0.28	10	0.16	0.09	1.25	6	0.44	0.35	0.70	0.008		G>N*	G>O*
95	6	3.25	2.40	4.21	10	3.09	1.94	4.88	6	5.57	4.88	6.37	0.001		G>N*	G>O***
91	12	0.36	0.15	0.45	19	0.28	0.00	0.44	6	0.59	0.00	0.79	0.004			G>O**
92	12	2.04	1.46	2.58	19	1.99	1.48	2.91	6	2.72	2.19	3.30	0.004		G>N*	G>O**
90/101	12	2.15	0.66	4.87	19	3.16	0.85	5.42	6	5.79	2.36	6.41	0.015		G>N*	
99	12	4.86	4.23	6.45	19	4.58	3.69	5.46	6	5.29	4.20	5.87	0.156			
97	12	0.00	0.00	0.00	19	0.00	0.00	0.00	6	0.37	0.22	0.47	0.001		G>N**	G>O**
136	12	0.93	0.51	1.48	19	0.81	0.26	1.20	6	0.90	0.67	1.65	0.410			
110	12	0.65	0.52	0.97	19	0.44	0.32	1.14	6	0.64	0.36	0.98	0.024	N>O*		
82/151	12	3.73	3.21	4.38	19	3.66	0.34	4.71	6	4.91	4.17	5.22	0.001		G>N**	G>O**
107	12	0.21	0.00	0.76	19	0.20	0.00	0.31	6	0.35	0.19	0.45	0.012			G>O**
149	12	9.13	5.47	10.54	19	8.39	5.81	10.88	6	9.07	7.37	10.15	0.417			
118	12	3.09	0.68	5.49	19	4.29	0.81	6.42	6	6.04	2.96	7.84	0.019		G>N*	
146	12	6.18	2.85	8.11	19	5.14	1.94	6.50	6	4.12	3.59	4.83	0.018		N>G*	
153	12	18.04	13.99	20.93	19	20.01	17.14	24.33	6	12.82	11.88	15.21	0.000		N>G*	O>G***
132	12	2.05	1.39	2.74	19	1.87	1.35	2.50	6	1.65	1.52	1.89	0.012		N>G**	
105	6	0.28	0.06	0.47	10	0.21	0.08	0.48	6	0.38	0.14	0.65	0.445			
141	12	0.07	0.00	0.26	19	0.18	0.06	0.60	6	0.48	0.14	0.92	0.001		G>N***	
179	12	0.76	0.59	0.96	19	0.49	0.31	0.81	6	0.66	0.54	0.97	0.000	N>O***		G>O**
130	12	0.14	0.08	0.69	19	0.30	0.20	0.96	6	0.68	0.57	0.79	0.000	O>N**	G>N***	
137/176	12	0.77	0.55	1.70	19	0.81	0.46	2.26	6	0.74	0.71	0.79	0.449			
138	12	16.11	14.27	18.91	19	16.89	15.59	18.43	6	11.64	10.72	13.07	0.000		N>G*	O>G***
158	12	0.98	0.80	2.18	19	1.54	1.25	1.95	6	1.00	0.80	1.59	0.001	O>N***		
[129/178	12	1.57	1.35	2.02	19	1.14	0.86	1.27	6	0.82	0.74	1.19	0.000	N>O***	N>G***]
129	6	0.00	0.00	0.00	10	0.00	0.00	0.01	6	0.00	0.00	0.00	0.420			
178	6	1.57	1.35	1.79	10	1.15	0.74	1.20	6	0.82	0.74	1.19	0.001	N>O*	N>G**	
175	12	0.09	0.00	0.15	19	0.10	0.07	0.34	6	0.09	0.07	0.14	0.365			
187	12	7.73	5.23	9.20	19	4.81	3.79	6.52	6	4.85	4.48	7.33	0.000	N>O***	N>G*	
183	12	0.99	0.78	1.33	19	1.48	0.94	1.67	6	0.96	0.87	1.54	0.000			O>G**
128	12	1.12	0.55	1.60	19	1.17	0.51	1.89	6	0.81	0.45	0.93	0.012			O>G**
185	12	0.10	0.07	0.28	19	0.07	0.04	0.34	6	0.06	0.00	0.10	0.042		N>G*	
174	12	0.84	0.43	1.10	19	0.85	0.58	1.10	6	1.58	1.49	1.61	0.000		G>N**	G>O***
177	12	2.00	1.49	2.64	19	1.13	0.71	1.57	6	0.96	0.82	1.11	0.000	N>O***	N>G***	
[156/171/202	12	0.71	0.50	0.88	19	0.70	0.49	0.96	6	0.36	0.30	0.44	0.000		N>G***	O>G***]
156	6	0.04	0.00	0.07	10	0.06	0.03	0.13	6	0.03	0.00	0.09	0.268			
171	6	0.39	0.28	0.56	10	0.47	0.36	0.71	6	0.22	0.17	0.27	0.001		N>G*	O>G***
202	6	0.22	0.15	0.30	10	0.13	0.01	0.17	6	0.11	0.04	0.16	0.003	N>O**	N>G**	
201	12	0.18	0.11	0.29	19	0.12	0.03	0.24	6	0.16	0.09	0.22	0.001	N>O**		G>O*
172	12	0.16	0.09	0.20	19	0.14	0.00	0.23	6	0.22	0.13	0.23	0.015			G>O*
197	12	0.05	0.00	0.09	19	0.03	0.00	0.07	6	0.50	0.11	0.87	0.000	N>O*		G>O***
180	12	2.54	1.92	3.28	19	3.32	2.17	4.08	6	2.48	2.17	4.12	0.009	O>N**		
193	12	0.46	0.30	0.63	19	0.38	0.23	1.07	6	0.20	0.17	0.28	0.000		N>G***	O>G**
191	12	0.04	0.00	0.09	19	0.06	0.00	0.14	6	0.01	0.00	0.02	0.013			O>G*
170	12	1.70	1.14	2.08	19	1.56	1.02	1.90	6	1.22	1.03	1.87	0.277			
199	12	0.36	0.28	0.50	19	0.26	0.17	0.35	6	0.43	0.38	0.84	0.000	N>O*		G>O***
196/203	12	0.36	0.26	0.45	19	0.29	0.15	0.41	6	0.29	0.25	0.60	0.108			
189	12	0.04	0.00	0.08	19	0.05	0.00	0.13	6	0.00	0.00	0.00	0.147			
195/208	12	0.11	0.07	0.19	19	0.07	0.00	0.10	6	0.02	0.00	0.05	0.000	N>O**	N>G***	
194	12	0.33	0.22	0.61	19	0.27	0.17	0.43	6	0.21	0.15	0.42	0.124			

Von 51 quantifizierten Chlorbiphenylen tragen in der Nordsee 14 (CB 92, 95, 99, 90/101, 118, 138, 82/151, 132, 146, 149, 153, 177, 180 und 187), in der Ostsee 11 (CB 95, 99, 90/101, 118,

138, 82/151, 146, 149, 153, 180 und 187) und in grönländischen Gewässern 13 (CB 52, 92, 95, 99, 90/101, 118, 138, 82/151, 146, 149, 153, 180 und 187) Kongenere mit einem Anteil $\geq 2\%$ zu 82.9 % (Nordsee), 72.34 % (Ostsee) und 84.10 % (Grönland) der Gesamtsumme bei. CB 138, 149 und 153 stellen in allen Gebieten die dominanten CB dar (Nordsee: 43.38 %, Ostsee: 45.29 % und Grönland: 33.53 %). Statistisch signifikant unterscheiden sich zwischen Nord- und Ostsee 14 CB, zwischen Nordsee und Grönland 23 CB und zwischen Ostsee und Grönland 19 CB. Die Molprozente von CB 44, 52, 91, 95, 97 (CB 97 konnte generell nur in den grönländischen Walen nachgewiesen werden), 90/101 und 118 sind in den grönländischen Schweinswalen deutlich höher als in den Walen der Nord- und Ostsee, die von CB 138 und 153 andererseits deutlich erniedrigt. Die auffälligsten Unterschiede zwischen Nord- und Ostsee zeigen sich in den mol% von CB 74, 177 und 187 (für 177 und 187 gilt dies auch im Vergleich zu Grönland).

Chlorierte Pestizide

DDE stellt in allen 3 Seegebieten mit ca. 60 % das dominante Pestizid dar (s. Tabelle 12 und Abb. 28, DDT wurde nicht in die Berechnung der Pestizid-Muster mit einbezogen, da es nur in den grönländischen Proben nachgewiesen wurde), gefolgt von DDD mit 16.7 bis 21.4 %. Es ist zu beachten, daß die DDD-Molprozente stark streuen (Nordsee: 0.33 - 31.19 %, Ostsee: 0.00 - 51.27 %). HCB zeigt schwach signifikant höhere Werte in der Nordsee als in der Ostsee (Nordsee: 9.22 %, Ostsee: 4.86 %), α -HCH signifikant höhere in den grönländischen Gewässern als in Nord- und Ostsee und γ -HCH hoch signifikant höhere Werte in der Nordsee als in den grönländischen Schweinswalen.

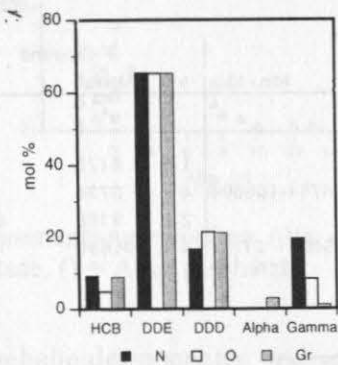


Abb. 28: Pestizidzusammensetzungen (Mediane der mol%) in Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale aus der Nordsee (N), Ostsee (O) und aus grönländischen Gewässern (G). Alpha: α -HCH, Gamma: γ -HCH, Daten s. Tabelle 12.

Tabelle 12: Pestizidzusammensetzungen (Mediane, Minima, Maxima der mol%) in Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. Ergebnisse der Varianzanalyse.

	Nordsee				Ostsee				Grönland				Varianzanalyse (Kruskal-Wallis)	Tukey-Typ-Test		
Pestizid	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	p	N/O	N/G	O/G
HCB	11	9.22	4.55	14.50	15	4.86	3.51	8.41	6	8.85	3.93	13.71	0.005	N>O*		
DDE	11	65.43	29.38	75.43	15	65.28	30.55	95.48	6	65.21	50.49	73.88	0.681			
DDD	11	16.71	0.33	31.19	15	21.44	0.00	51.27	6	21.23	18.61	29.61	0.454			
α -HCH	11	0.01	0.00	0.99	15	0.01	0.00	0.75	6	3.00	0.76	8.75	0.000		G>N***	G>O**
γ -HCH	11	19.63	3.55	38.94	15	8.35	0.00	26.20	6	1.12	0.17	3.48	0.000		N>G***	

3.2 Vergleich innerhalb eines Seegebietes

3.2.1 Schadstoffgehalte

Die Schweinswale innerhalb eines Seegebietes sind in die 4 Altersgruppen (Föten, neonate, subadulte sowie adulte Tiere) eingeteilt. Eine zusätzliche Aufspaltung nach dem Geschlecht erfolgt in der Gruppe der adulten Tiere, da die Gehalte der Weibchen durch Trächtigkeit und Laktation beeinflusst werden. Der Vergleich wird anhand der Speckproben durchgeführt.

Chlorierte Biphenyle

Die Σ CB-Gehalte (pmol/g Lipid) der unterschiedlichen Altersgruppen in den 3 Seegebieten sind in Tabelle 13 enthalten. Die Mediane der neonaten und subadulten Tiere der Nordsee unterscheiden sich nicht signifikant voneinander (neonat: 51926, subadult: 47615). In der Gruppe der adulten Weibchen ist eine leichte Abnahme der Σ CB- Gehalte mit dem Alter zu erkennen (39776). Eine Ausnahme stellt der weibliche Schweinswal 18868 (Alter: 15 Jahre) mit einem Wert von 331906 pmol/g Lipid dar. Das adulte Männchen besitzt im Vergleich zu den subadulten Tieren einen deutlich höheren Σ CB-Wert (442873). Die beschriebenen altersbedingten Veränderungen sind in den Daten der Ostsee- (adulte Weibchen: 21627, adulte Männchen: 164532) und Grönland-Wale (adulte Weibchen: 1690, adulte Männchen: 9386) ebenfalls zu erkennen. Abb. 29 stellt dies für die Nord- und Ostsee graphisch dar.

Tabelle 13: Σ CB-Gehalte (pmol/g Lipid) in Speckproben von Schweinswalen unterschiedlicher Altersgruppen aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern.

Geschl.	Altersgr.	Nordsee			Ostsee			Grönland		
		n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max
m+w	Fötus	1	9371		1	29480				
m+w	neonat	7	51926	22615-76293				1	6175	
m+w	sub.	11	47615	12710-108457	18	41846	15754-108504	4	3736	2520-4390
m	adult	1	442873		1	164532		2	9386	8259-11413
w	adult	7	39776	24200 - 331906	2	21627	15483 - 27771	4	1690	1071 - 5453

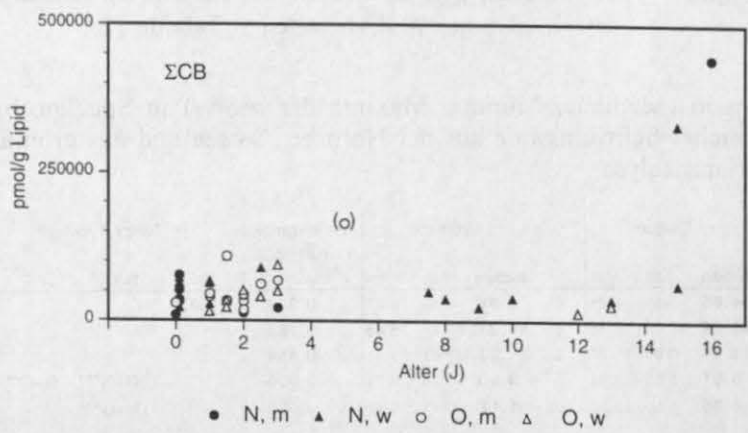


Abb. 29: Zusammenhang zwischen Alter und Σ CB-Gehalt in Speckproben der Schweinswale aus der Nord- (N) und Ostsee (O), () = Alter geschätzt.

Chlorierte Pestizide

Tabelle 14 gibt einen Überblick über die Pestizidgehalte in den unterschiedlichen Altersgruppen der Seegebiete, Abb. 30. stellt die altersbedingten Variationen für die Nord- und Ostseewale graphisch dar.

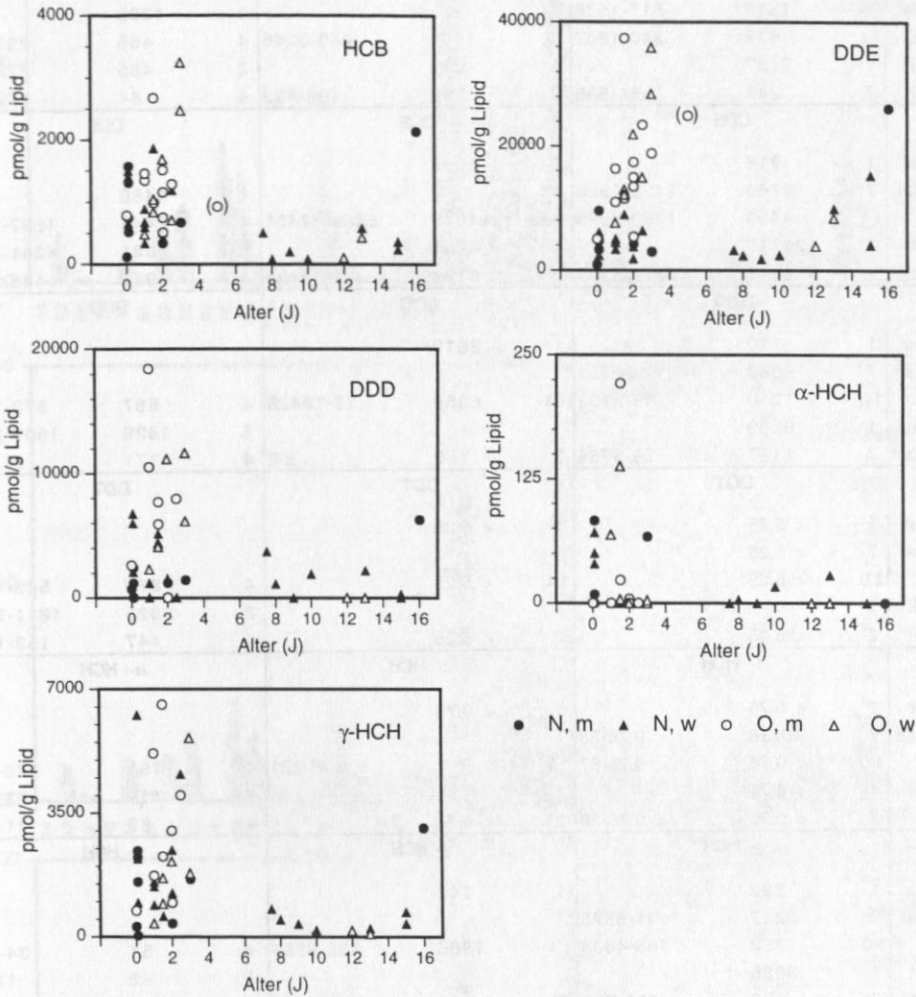


Abb. 30: Zusammenhang zwischen Alter und Pestizidgehalten in Speckproben der Schweinswale aus Nord- und Ostsee, () = Alter geschätzt.

Die Pestizidgehalte der neonaten und subadulten Schweinswale der Nordsee unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Wie anhand der Σ CB-Gehalte gezeigt, ist bei den adulten Weibchen der drei Seegebiete eine Abnahme der Gehalte zu erkennen. Die adulten männlichen Tiere haben erhöhte DDE- und DDD-Gehalte. Die HCB-Werte dieser Wale gleichen denen der subadulten, die α - und γ -HCH-Gehalte sind erniedrigt.

Tabelle 14: Pestizidgehalte (pmol/g Lipid) in Speckproben von Schweinswalen unterschiedlicher Altersgruppen der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern.

Geschl. Altersgr.	Nordsee			Ostsee			Grönland		
	n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max	n	Median	Min - Max
		HCB			HCB			HCB	
m+w Fötus	1	118		1	782		1	1398	
m+w neonat	7	1312	517-1576				4	465	233-626
m+w sub.	11	672	340-1867	17	1161	483-3246	4	465	378-552
m adult	1	2137		1	927		2	84	72-568
w adult	7	243	84-585	2	270	106-433	4		
		DDE			DDE			DDE	
m+w Fötus	1	916		1	5005				
m+w neonat	7	4760	2428-9586				1	4486	
m+w sub.	11	4459	1860-8995	18	14946	5368-37401	4	2448	1687-2843
m adult	1	26117		1	24901		2	6681	6241-7122
w adult	7	3247	1817-15319	2	6174	3915-8434	4	930	445-3436
		DDD			DDD			DDD	
m+w Fötus	1	710		1	2619				
m+w neonat	7	2089	< 1.46-6771						
m+w sub.	10	1210	19-5192	14	6056	12-18428	4	887	673-1406
m adult	1	6289					2	1828	1607-2050
w adult	7	1137	29-3758	2	6	8-3	4	171	81-973
		DDT			DDT			DDT	
m+w Fötus	1	< 5.25		1	< 5.25				
m+w neonat	7	< 5.25							
m+w sub.	10	< 5.25		14	< 5.25		4	870	543-1070
m adult	1						2	2025	1811-2239
w adult	7	< 5.25		2	< 5.25		4	447	153-1241
		α -HCH			α -HCH			α -HCH	
m+w Fötus	1	< 0.76		1	< 0.76				
m+w neonat	7	40/36	< 0.76-83						
m+w sub.	10	< 0.76	< 0.76-67	14	1	< 0.76-221	4	151	70-473
m adult	1	< 0.76					2	119	73-164
w adult	7	< 0.76	< 0.76-28	2	< 0.76		4	88	41-111
		γ -HCH			γ -HCH			γ -HCH	
m+w Fötus	1	292		1	743				
m+w neonat	7	2217	31-6275						
m+w sub.	10	1333	385-4608	14	1966	385-6562	4	51	34-188
m adult	1	3085					2	42	17-67
w adult	7	378	195-795	2	132	88-176	4	< 0.22	< 0.22-19

3.2.2 Schadstoffmuster

Um Unterschiede der Muster innerhalb eines Seegebietes zu untersuchen, werden die Schweinswale nach Art der Schadstoffquelle und besonderer Ausscheidungsmechanismen gegliedert. Dies führt zur Einteilung in 4 Klassen: Föten (Aufnahme über die Placenta), neonate (Aufnahme über die Muttermilch), männliche und weibliche subadulte sowie männliche adulte (Nahrungsquelle: Fisch) und weibliche adulte Schweinswale (Nahrungsquelle: Fisch, Möglichkeit der Abgabe während Trächtigkeit und Laktation). Es ist zu beachten, daß die Gruppen mit unterschiedlich großen Individuenzahlen besetzt sind, so daß eine statistische Auswertung nur für die Nordseewale (ohne Fötus) erfolgen konnte.

Chlorbiphenyle

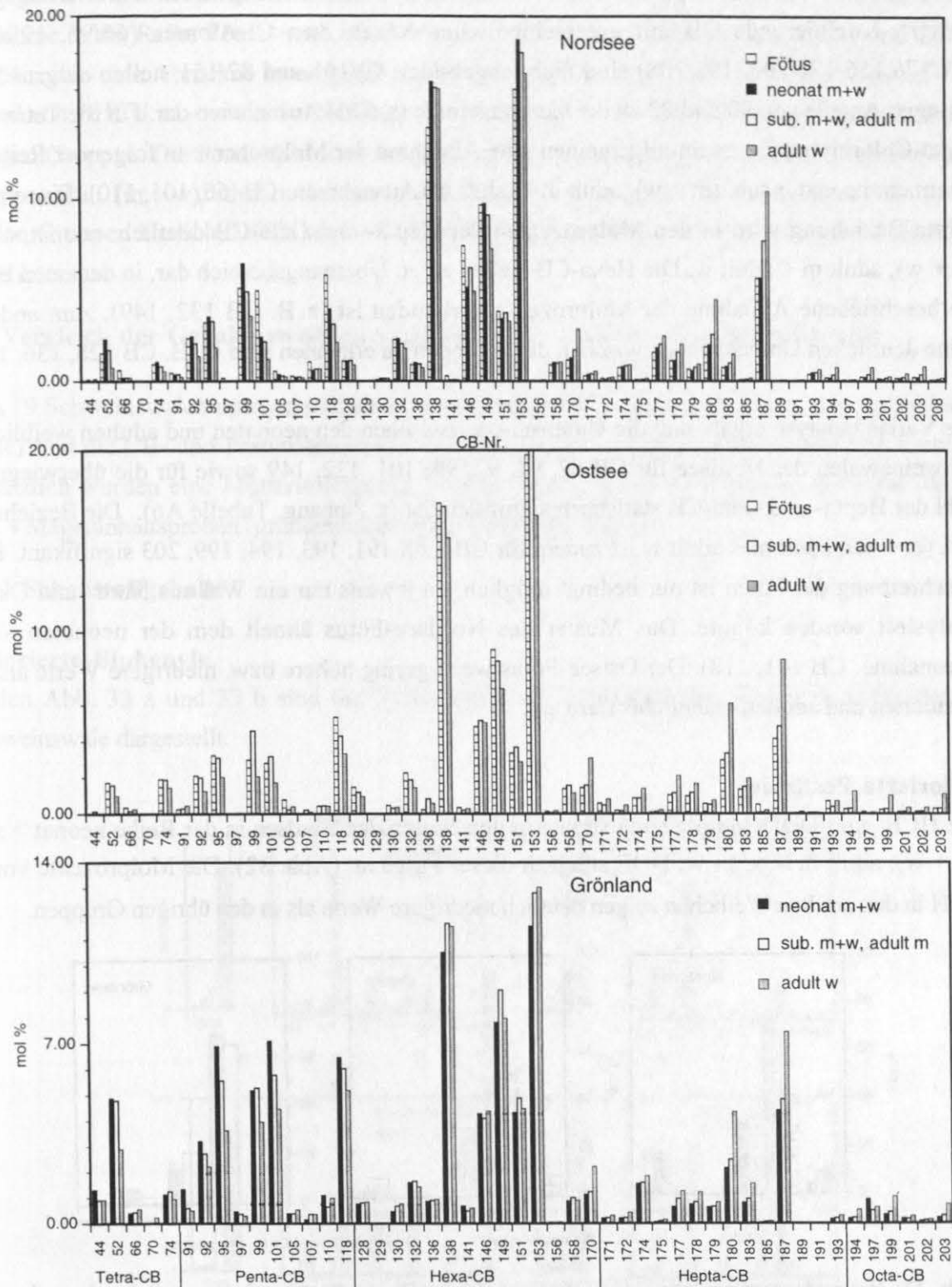


Abb. 31: CB-Zusammensetzungen (Mediane der mol%) in Speckproben von Schweinswalen aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. Aufteilung der Wale in 4 Klassen (s. Text), Gruppierung der CB nach steigendem Chlorierungsgrad.

In Abb. 31 sind die CB-Muster in den 3 Seegebieten dargestellt, im Gegensatz zur bisherigen Methode sind die Chlorbiphenyle nach Nummern, also nach steigendem Chlorierungsgrad, sortiert. Koeluiierende CB mit unterschiedlicher Anzahl von Cl-Atomen (66/95, 129/178, 137/176, 156/171/202, 195/208) sind nicht abgebildet. 90/101 und 82/151 stellen aufgrund des geringen Anteils von 90 und 82 an der Gesamtsumme ($\leq 5\%$) Ausnahmen dar. Für die Tetra- und Penta-Chlorbiphenyle ist im allgemeinen eine Abnahme der Molprozentage in folgender Reihe zu erkennen: neonat > sub. (m + w), adult m > adult w (Ausnahmen: CB 66, 105, 110). Eine umgekehrte Beziehung wird in den Molprozentagen der Hepta- und Octa-CB deutlich: neonat < sub. (m + w), adult m < adult w. Die Hexa-CB stellen einen Übergangsbereich dar, in dem zum einen die beschriebene Abnahme der Molprozentage vorhanden ist (z. B. CB 132, 149), zum anderen keine deutlichen Unterschiede zwischen den Gruppen zu erkennen sind (z. B. CB 128, 136, 151).

Die Varianzanalyse ergab, daß die Unterschiede zwischen den neonaten und adulten weiblichen Schweinswalen der Nordsee für CB 52, 91, 92, 99, 101, 132, 149 sowie für die überwiegende Zahl der Hepta- und Octa-CB statistisch signifikant ist (s. Anhang, Tabelle A6). Die Beziehung: sub. (m + w), adult m < adult w ist zudem für CB 170, 191, 193, 194, 199, 203 signifikant. Eine Beschreibung der Föten ist nur bedingt möglich, da jeweils nur ein Wal aus Nord- und Ostsee analysiert werden konnte. Das Muster des Nordsee-Fötus ähnelt dem der neonaten Wale (Ausnahme: CB 101, 118). Der Ostsee-Fötus weist gering höhere bzw. niedrigere Werte als die subadulten und adulten männliche Tiere auf.

Chlorierte Pestizide

Die HCB- und DDD-Molprozentage sinken in den Walen der Nordsee in der Reihe neonat > sub. (m + w), adult m > adult w, DDE steigt in dieser Folge an (Abb. 32). Die Molprozentage von γ -HCH in den adulten Weibchen zeigen deutlich niedrigere Werte als in den übrigen Gruppen.

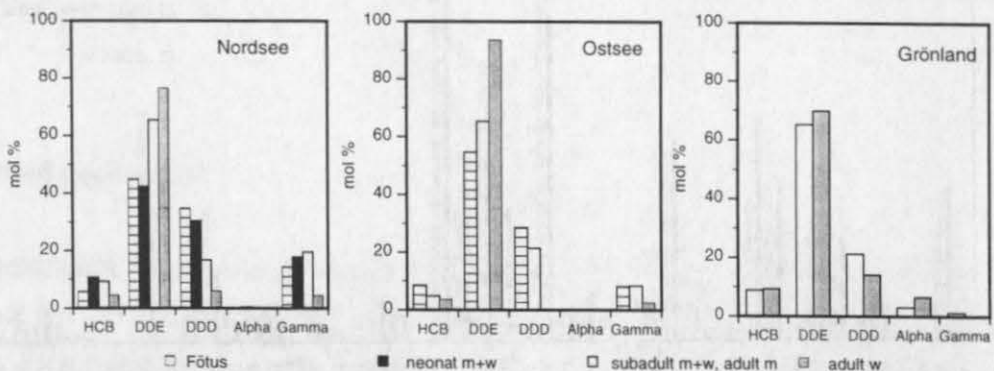


Abb. 32: Pestizidzusammensetzungen (Mediane der mol%) in Speckproben von Schweinswalen aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern. Aufteilung der Wale in 4 Klassen (s. Text).

Der Fötus ähnelt in dem Pestizid-Muster den neonaten Wälen (Ausnahme HCB: Fötus << neonat). Ein Test auf Signifikanz (Anhang, Tabelle A6) ergab einen statistisch signifikanten Zusammenhang zwischen den neonaten und adulten weiblichen Schweinswalen in bezug auf die

HCB-Molprozente. Es ist zu beachten, daß γ -HCH und insbesondere DDD stark streuen (z. B. DDD: 0.00 - 45.23 %). In den Pestizid-Mustern der Ostsee-Wale ist dem entsprechend eine Abnahme in der Reihe Fötus > sub. (m + w), adult m > adult w in bezug auf HCB- und DDD-mol% sowie eine Abnahme in umgekehrter Reihenfolge für die DDE-Werte zu erkennen. Der Anteil von γ -HCH ist - wie in der Nordsee - in den adulten Weibchen sehr viel geringer als in den übrigen Gruppen. Die Pestizid-Muster der grönländischen Schweinswale können anhand zweier Gruppen (sub. (m + w), adult m und adult w) beschrieben werden. HCB- und DDE-mol% sind in beiden Gruppen ähnlich, DDD- und γ -HCH-mol% sind niedriger in den adulten Weibchen, α -HCH höher.

3.3 Vergleich der Gehalte zwischen verschiedenen Organen eines Schweinswals

Von 19 Schweinswalen unterschiedlicher Altersgruppen (8 Nordsee-, 7 Ostsee-, 4 grönländische Wale) sind die CB- und Pestizidgehalte in Gehirn-, Leber- und Speckproben bestimmt worden. Zusätzlich wurden eine Muttermilchprobe (Ostsee-Wal), 9 Blut- (3 Nordsee-, 6 Ostsee-Wale) und 4 Mageninhaltspalten (grönländische Schweinswale) analysiert.

3.3.1 Schadstoffgehalte

Chlorierte Biphenyle

In den Abb. 33 a und 33 b sind die Σ CB- sowie die Pestizidgehalte in den Organen der 19 Schweinswale dargestellt.

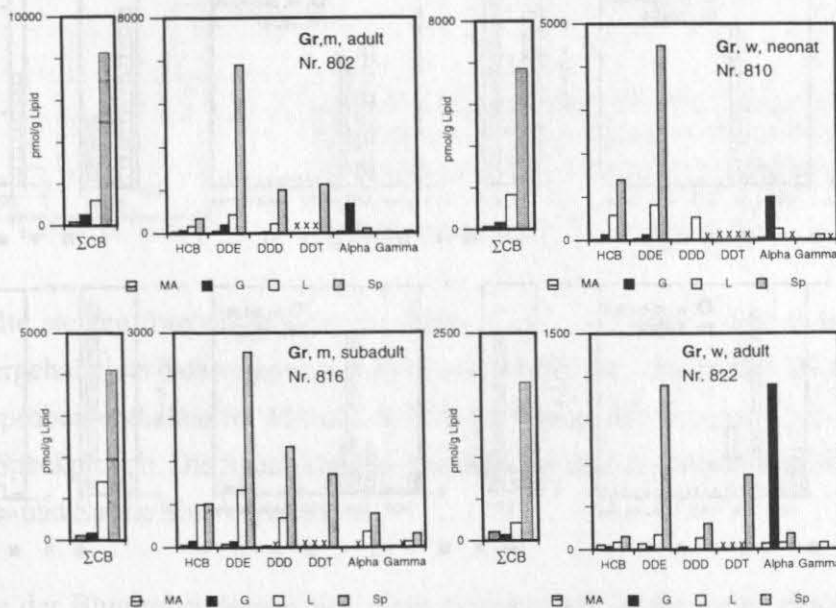


Abb. 33 a: Σ CB- und Pestizidgehalte (pmol/g Lipid) in Mageninhalt-, Gehirn, Leber- und Speckproben von 4 Schweinswalen aus grönländischen Gewässern (y-Achse unterschiedlich skaliert, x: nicht auswertbar).

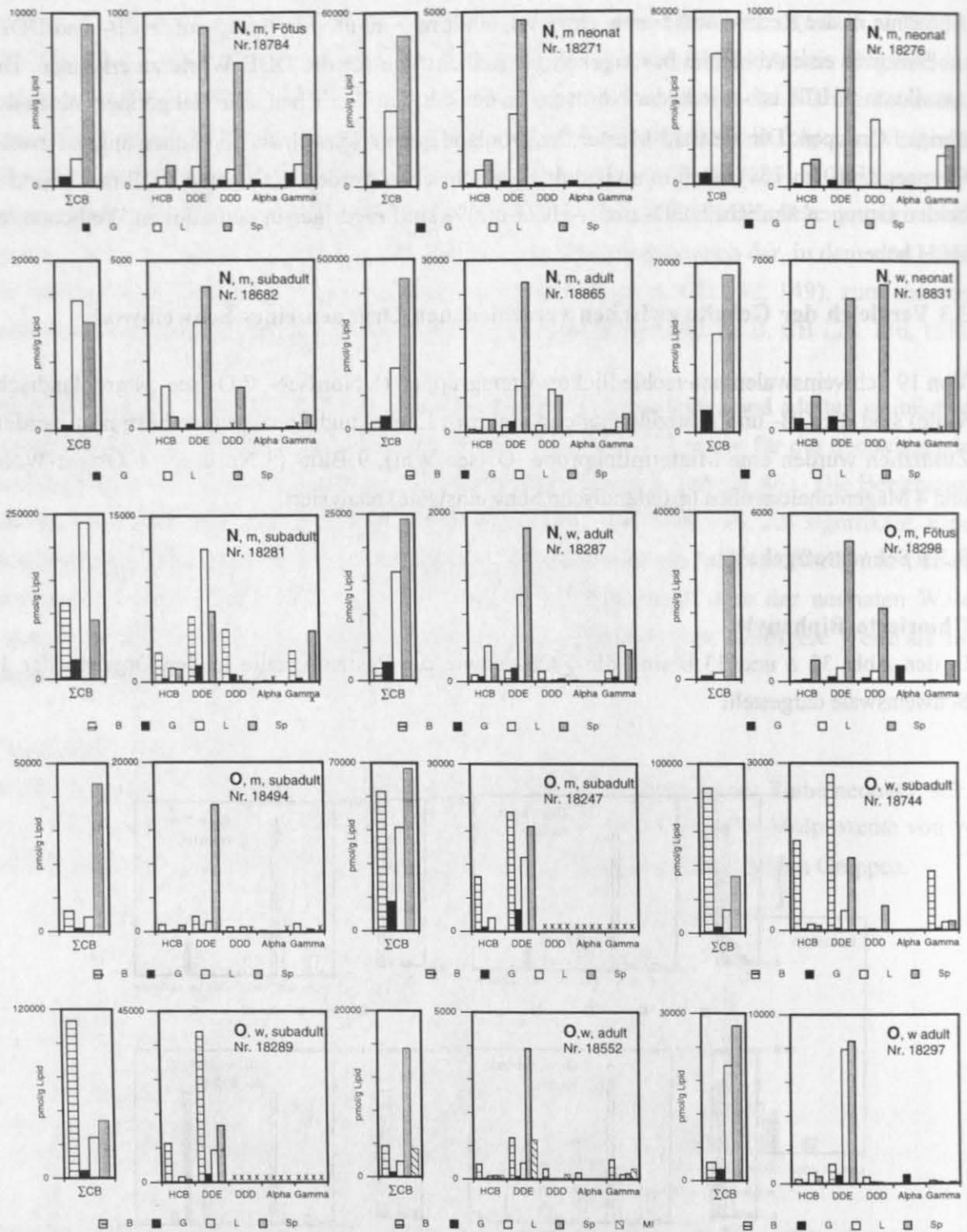


Abb. 33 b: Σ CB- und Pestizidgehalte (pmol/g Lipid) in Blut-, Gehirn-, Leber-, Speck-, Muttermilchproben von 15 Schweinswalen der Nord- und Ostsee (y-Achse unterschiedlich skaliert, x: nicht auswertbar).

Wie in Kapitel 3.1 und 3.2 beschrieben, haben Alter, Geschlecht und Seegebiet Einfluß auf die Schadstoffgehalte der Schweinswale. Dies führt in Abb. 33 a und 33 b zu unterschiedlichen Bereichen der Σ CB- und Pestizidgehalte in den Plots der 19 Tiere (y-Achse unterschiedlich skaliert). Um die Verteilung der Schadstoffe zwischen den Organen eines Tieres unabhängig von diesen Faktoren zu betrachten, wurden aus den Daten Speck/Blut-, Speck/Gehirn-, Speck/Leber-, Speck/Muttermilch- und Speck/Mageninhalt-Verhältnisse berechnet. Diese Werte streuen innerhalb eines Seegebietes stark, so daß keine signifikanten regionalen Unterschiede festgestellt werden konnten. Die Schweinswale der 3 Seegebiete werden deshalb gemeinsam diskutiert. In Abb. 34 und Tabelle 15 sind die Mediane der Organ/Speck-Verhältnisse dargestellt, die im folgenden beschrieben werden sollen.

Tabelle 15: Speck/Blut- (Sp/B), Speck/Gehirn- (Sp/G), Speck/Leber- (Sp/L) Speck/Muttermilch- (Sp/Mi), und Speck/Mageninhalt-Verhältnisse (Sp/Ma) der Σ CBGehalte (Daten s. Anhang, Tabelle A4). Ergebnisse der Varianzanalyse des Vergleiches Sp/B, Sp/G und Sp/L.

	Speck/Blut				Speck/Gehirn				Speck/Leber				Varianzanalyse	Tukey-Typ-Test
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	(Kruskal-Wallis)	p
ΣCB	9	4.2	0.4	20.9	19	15.8	2.9	43.8	19	2.4	0.4	18.0	0.000	F/G > F/B** F/G > F/L***
	Speck/Milch				Speck/Mageninhalt									
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max						
ΣCB	1	4.6			4	40.3	17.8	54.2						

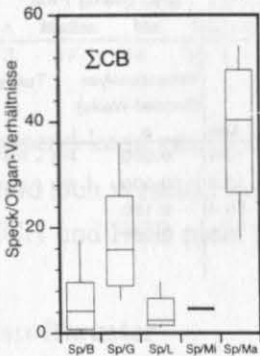


Abb. 34: Speck/Blut- (Sp/B), Speck/Gehirn- (Sp/G), Speck/Leber- (Sp/L) Speck/Muttermilch- (Sp/Mi), und Speck/Mageninhalt-Verhältnisse (Sp/Ma) der Σ CB in Schweinswalen der 3 Seegebiete als Box-Plots (Erklärungen s. Kap. 2.6) dargestellt .

Die Σ CB-Gehalte steigen überwiegend in der Reihe Gehirn < Leber < Speck an. Ausnahmen stellen die Lebergehalte der Schweinswale 18682 und 18281 dar, die größer als die der Specke sind. Die Leberproben enthalten im Mittel 2.4-fach geringere, die Gehirne 15.8-fach geringere Gehalte als die Speckproben. Die Speck/Gehirn-Verhältnisse sind statistisch signifikant größer als die Speck/Leber- und Speck/Blut-Verhältnisse.

Die Σ CB-Werte der Blutproben lassen sich nicht systematisch in die Reihe einordnen, sie sind teils kleiner (18865, 18287, 18494, 18247, 18442 und 18297) und teils größer (18281, 18744 und 18289) als die Speck-Gehalte. Die Speck/Blut-Verhältnisse liegen zwischen 0.4 und 21. Die Mageninhaltspuren sind im Mittel 40-fach geringer, die Muttermilch 4.6-fach geringer konzentriert als die Specke.

Chlorierte Pestizide

Aufgrund von Störpeaks in den Pestizid-Chromatogrammen konnten in einigen Proben α -HCH, γ -HCH und DDD nicht quantifiziert werden. Dies betrifft folgende Proben: alle Organe der Schweinswale 18247 und 18289, Leber der Tiere 18682, 18831 und 18281, Speck der Tiere 18494 und 810 sowie die Gehirnpabe von 816. In den Abb. 33 a und 33 b sind die übrigen Pestizidgehalte graphisch dargestellt. Tabelle 16 gibt die Speck/Organ-Verhältnisse wieder, die in Abb. 35 als Box-Plots dargestellt sind.

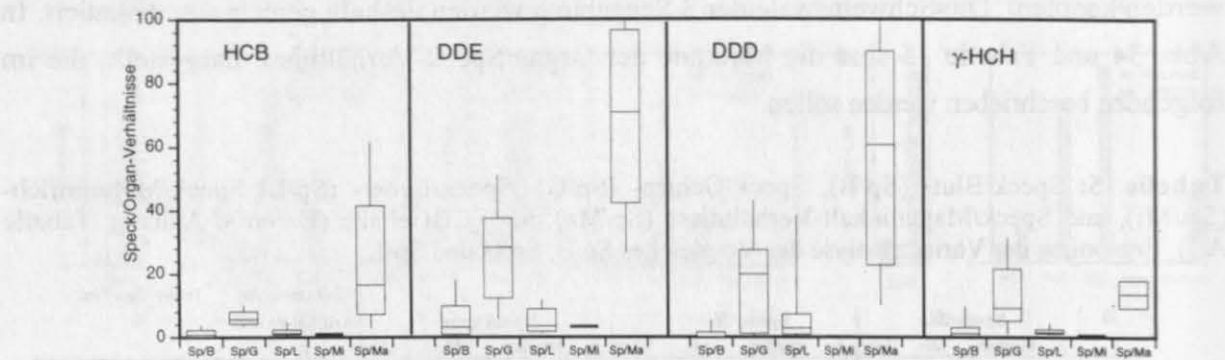


Abb. 35: Speck/Blut- (Sp/B), Speck/Gehirn- (Sp/G), Speck/Leber- (Sp/L) Speck/Muttermilch- (Sp/Mi), und Speck/Mageninhalt-Verhältnisse (Sp/Ma) der Pestizidgehalte (Daten s. Anhang, Tabelle A4) in Schweinswalen der 3 Seegebiete als Box-Plots (Erklärungen s. Kap. 2.6) dargestellt.

Tabelle 16: Speck/Blut- (Sp/B), Speck/Gehirn- (Sp/G), Speck/Leber- (Sp/L) Speck/Muttermilch- (Sp/Mi), und Speck/Mageninhalt-Verhältnisse (Sp/Ma) der Pestizidgehalte. Ergebnisse der Varianzanalyse des Vergleiches Sp/B, Sp/G und Sp/L.

Pestizid	n	Speck/Blut			n	Speck/Gehirn			n	Speck/Leber			p	Tukey-Typ-Test	
		Median	Min	Max		Median	Min	Max		Median	Min	Max			
HCB	8	0.7	0.1	4.3	18	5.6	2.9	24.0	18	1.2	0.3	10.4	0.000	F/G > F/B**	F/G > F/L***
DDE	9	3.1	0.4	20.7	19	28.3	4.3	64.8	19	3.4	0.5	13.2	0.000	F/G > F/B**	F/G > F/L***
DDD	6	0.0	0.0	5.3	8	19.8	0.0	47.2	10	2.8	0.0	69.4	0.180		
γ -HCH	6	1.1	0.2	10.4	13	9.1	0.4	49.7	10	1.6	0.5	5.5	0.064		

Pestizid	n	Speck/Milch			n	Speck/Mageninhalt		
		Median	Min	Max		Median	Min	Max
HCB	1	1.0			4	16.5	2.9	61.6
DDE	1	3.3			4	70.8	26.6	109.4
DDD	1	0.1			3	60.6	10.1	99.8
γ -HCH	1	0.6			2	13.6	9.2	17.9

Die DDE-Gehalte verhalten sich entsprechend der oben beschriebenen \sum CB-Werte: Gehirn < Leber < Speck (Ausnahmen: 18831 Leber und 18281 Leber). Die Blut-Gehalte variieren stark. Das Verhältnis Speck/Gehirn beträgt 28.2 und ist signifikant größer als die Mediane Speck/Blut (3.1) und Speck/Leber (3.4, s. Tabelle 16).

HCB zeigt einen ähnlichen Verlauf innerhalb der Organ-Gehalte, das Verhältnis Speck/Gehirn beträgt im Mittel 5.6, der Speck/Leber-Wert 1.2 (F/G > F/L***, F/G > FB**).

Die DDD-Gehalte weisen eine große Variabilität auf. In einigen Schweinswalen ist der Verlauf Gehirn < Leber < Speck zu erkennen (18784, 18276, 802), in anderen ist DDD in allen Organen nur sehr gering konzentriert (18552, 18297), oder die Leberproben weisen die höchsten Gehalte auf (18865, 18276).

γ -HCH zeigt im Mittel einen Anstieg Gehirn < Leber < Speck.

Die α -HCH-Verhältnisse konnten nicht berechnet werden, da in 10 Tieren die Gehalte unter der Nachweisgrenze lagen. Tabelle 17 gibt deshalb einen Überblick über die Mediane der Gehalte (Nord- und Ostsee-Wale zusammengefaßt). Die Gehirne der Grönland-Wale stellen die Organe mit den höchsten Gehalten dar (1075 pmol/g Lipid), gefolgt von den Speck- (164) und den Leberproben (134). In der Nord- und Ostsee sind die höchsten Werte teilweise im Blut (z. B. 18287, 18552) oder im Gehirn enthalten (18784, 18298).

Tabelle 17: Mediane der α -HCH-Gehalte in verschiedenen Organen der Schweinswale, Nord- und Ostsee-Tiere zusammengefaßt, Grönland-Wale getrennt aufgelistet.

Nordsee und Ostsee																
Pestizid	Blut(pmol/g Lipd)				Gehirn (pmol/g Lipd)				Leber (pmol/g Lipd)				Speck (pmol/g Lipd)			
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max
α -HCH	7	24	< 0.76	197	13	4	< 0.76	556	11	< 0.76	< 0.76	111	12	< 0.76	< 0.76	51

Grönland																
Pestizid	MA (pmol/g Lipd)				Gehirn (pmol/g Lipd)				Leber (pmol/g Lipd)				Speck(pmol/g Lipd)			
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max
α -HCH	3	53	42	56	3	1075	1000	1143	4	134	44	261	3	164	108	473

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich DDE ähnlich wie die Σ CB zwischen den Organen verteilt und sich verstärkt im Speck anreichert. Diese erhöhte Akkumulation im Speck ist für α -HCH, γ -HCH und HCB nicht zu beobachten. DDD verhält sich insgesamt sehr variabel.

3.3.2 Schadstoffmuster

Chlorierte Biphenyle

Anhand 4 ausgewählter Schweinswale sollen die CB-Muster in den verschiedenen Organen innerhalb eines Tieres miteinander verglichen werden. Die Muster der übrigen Tiere sind dem Anhang beigelegt (Abb. A1 a-o).

Abb. 36 stellt die CB-Muster des Schweinswals 18289 dar. Bei diesem Tier handelt es sich um ein subadultes Weibchen aus der Ostsee. Es sind zwischen den Organen keine Unterschiede in den Molprozenten, die die methodenbedingten Schwankungen eindeutig übersteigen, zu erkennen. Dieses trifft ebenfalls für die CB-Muster der Wale 18784, 18271, 18276, 18682, 18865, 18831, 18281, 18287 und 18298 zu (Anhang, Abb. A1 a-i).

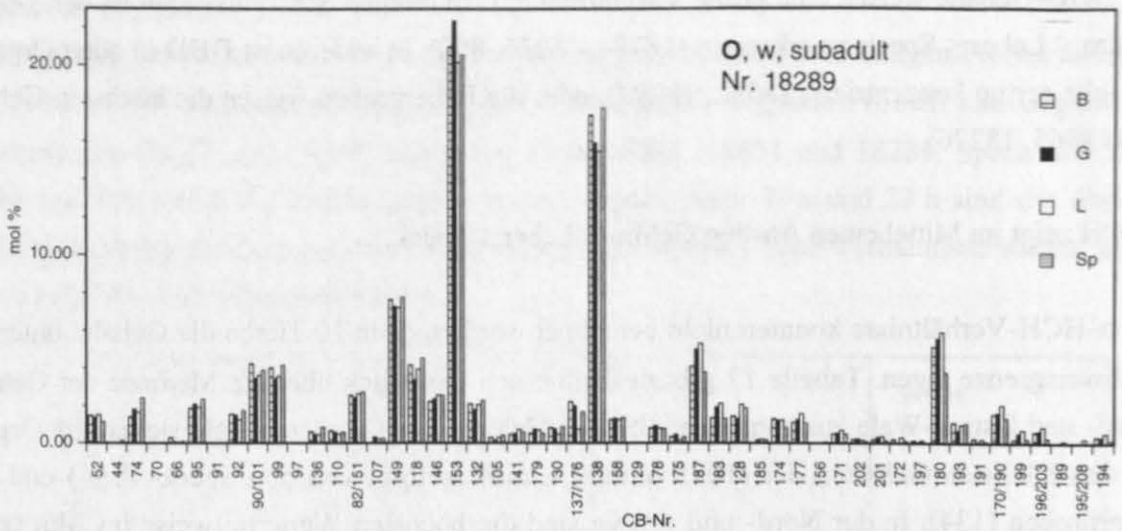


Abb. 36: CB-Zusammensetzungen (mol%) in Blut-, Gehirn-, Leber- und Speckproben des Schweinswals 18289.

In den Blutproben der Schweinswale 18494, 18247 (Anhang, Abb. A1 j-k) und 18744 (Abb. 37) sind Unterschiede in den CB-Mustern im Vergleich zu denen der Gehirn-, Leber- und Speckproben zu erkennen: leicht erhöhte Molprozentage der Chlorbiphenyle 52, 95, 92, 90/101 und 118 und niedrigere Werte von höher chlorierten CB (z.B. CB 187, 183). Abb. 37 zeigt dieses exemplarisch an den CB-Mustern des subadulten weiblichen Schweinswals 18744 (Ostsee). Die Schwankungen der übrigen CB liegen im Bereich der Methodengenauigkeit.

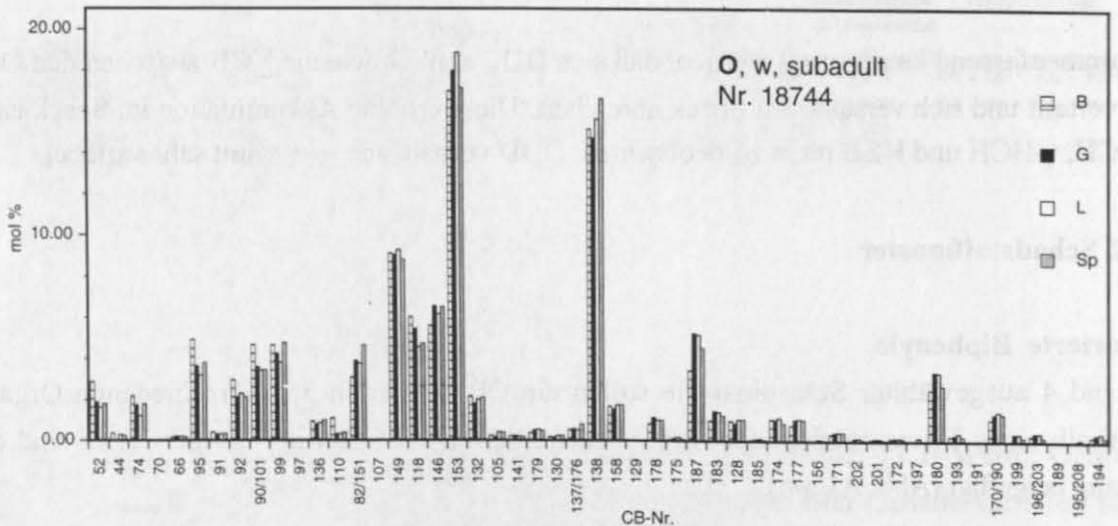


Abb. 37: CB-Zusammensetzungen (mol%) in Blut-, Gehirn-, Leber- und Speckproben des Schweinswals 18744.

Die CB-Muster der Mageninhaltspalten der grönländischen Schweinswale 802, 810, 822 (Anhang, Abb. A1 m-o) und 816 (Abb. 38) unterscheiden sich von den Gehirn-, Leber- und Speckmustern. Dies war zu erwarten, da der Mageninhalt die Nahrung repräsentiert. CB 44, 74,

70, 66, 97, 110 und 141 zeigen erhöhte und z. B. 187, 180 und 170 erniedrigte Werte. Die Molprozentage der Gehirn-, Leber- und Speckproben eines Tieres unterscheiden sich nicht merklich.

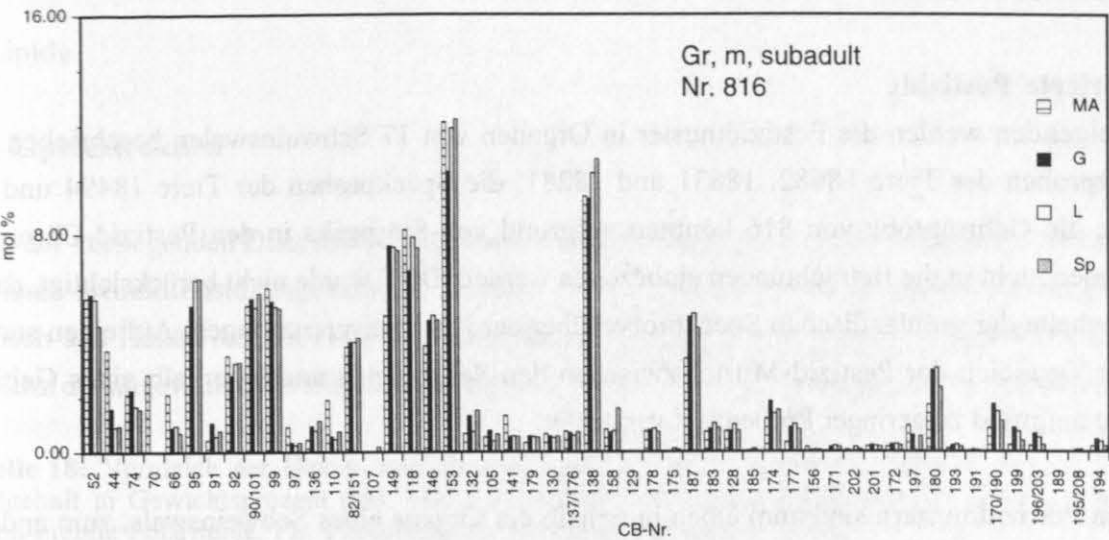


Abb. 38: CB-Zusammensetzungen (mol%) in Mageninhalts-, Gehirn-, Leber- und Speckproben des Schweinswals 816.

Die CB-Muster im Speck der weiblichen adulten Schweinswale 18297 (Anhang, Abb. A1 I) und 18552 (Abb. 39)) weisen im Vergleich zu den anderen untersuchten Organen Unterschiede auf: CB 187, 177, 180, 170 sind z. B. in ihren Molprozenten erhöht, CB 52, 95, 90/101 und 118 erniedrigt.

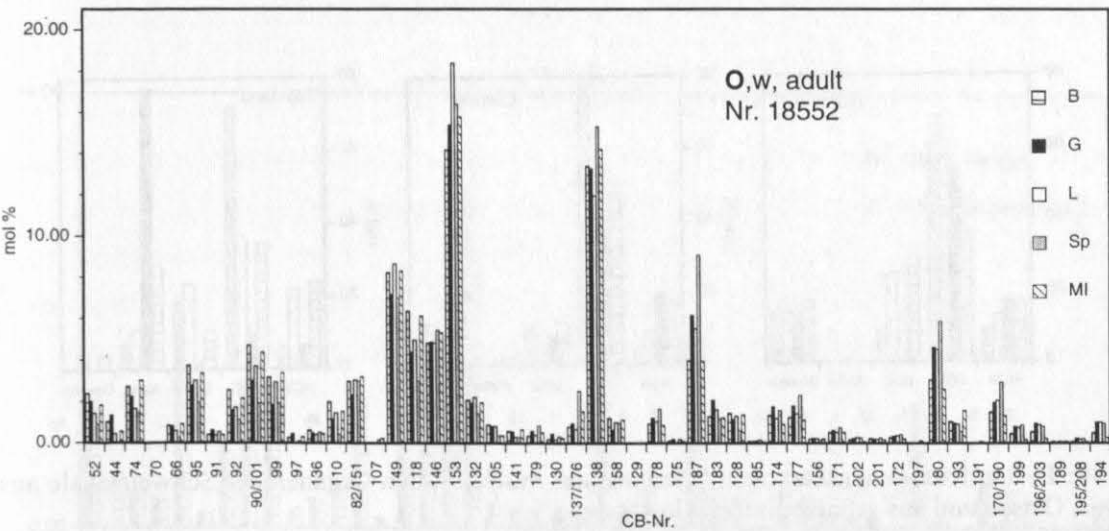


Abb. 39: CB-Zusammensetzungen (mol%) in Muttermilch-, Gehirn-, Leber- und Speckproben des Schweinswals 18552.

Abb. 39 stellt die Muster des Schweinswals 18552 dar. Die Muttermilch dieses Tieres wurde zusätzlich analysiert. Die Molprozentanteile von CB 187, 177, 180, 170 sind im Vergleich zum Speck niedriger, die von CB 52, 95, 90/101 und 118 höher. Das CB-Muster der Muttermilch ähnelt insgesamt dem des Blutes.

Chlorierte Pestizide

Im folgenden werden die Pestizidmuster in Organen von 17 Schweinswalen beschrieben. Die Leberproben der Tiere 18682, 18831 und 18281, die Speckproben der Tiere 18494 und 810 sowie die Gehirnprobe von 816 konnten aufgrund von Störpeaks in den Pestizid-Chromatogrammen nicht in die Betrachtungen einbezogen werden. DDT wurde nicht berücksichtigt, da nur die Gehalte der grönländischen Speckproben über der Nachweisgrenze lagen. Auf einen statistischen Vergleich der Pestizid-Muster zwischen den Seegebieten und innerhalb eines Gebietes wurde aufgrund zu geringer Probenzahl verzichtet.

In den Pestizidmustern sind zum einen innerhalb der Organe eines Schweinswals, zum anderen zwischen den Tieren eines Seegebietes große Variabilitäten. Aus diesem Grund sind in Abb. 40 die Mediane der drei Seegebiete (ohne Berücksichtigung unterschiedlicher Altersgruppen) dargestellt, die Muster der einzelnen Tiere sind dem Anhang beigelegt (Abb. A2).

DDE stellt in allen 3 Seegebieten die Hauptkomponente der Pestizidmuster dar. In den Speckproben sind die Werte im Vergleich zu den anderen Organen erhöht. Einen entgegengesetzten Trend zeigen die HCB-Molprozentanteile: Die Anteile im Speck sind geringer als im Blut, Mageninhalt, Gehirn und in der Leber. DDD zeigt große Variabilitäten: Die Mediane liegen zwischen 0.5 und 30%. Ein eindeutiger Trend kann nicht beschrieben werden.

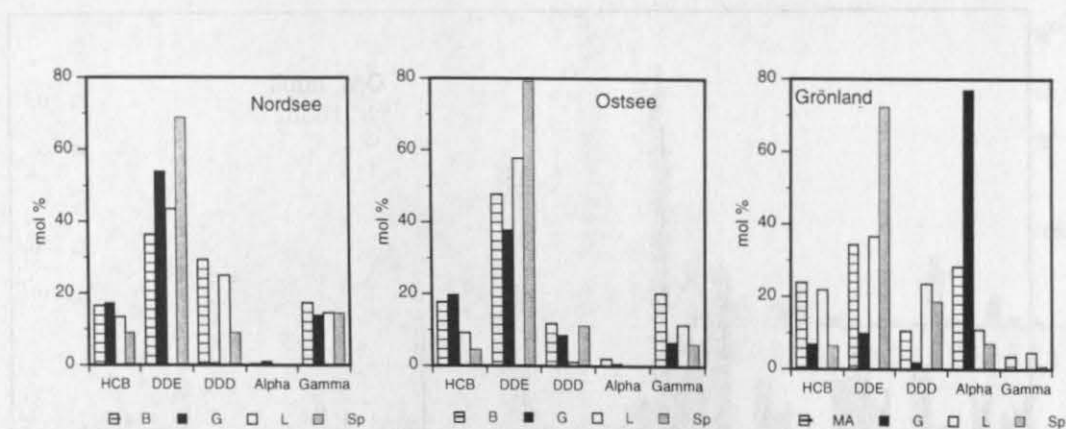


Abb. 40: Pestizidzusammensetzungen (Mediane der mol%) in den Organen der Schweinswale aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern.

In bezug auf α -HCH ist auffällig, daß es in den Gehirnproben der Nord- und Ostsee in über 50 % der Wale nur sehr gering (< 1 %) vorhanden ist und in den übrigen Tieren einen Anteil > 20 % (Ausnahme Schweinswal 18281) ausmacht. In geringen Anteilen ist α -HCH zudem in den Blut-

proben vorhanden. α -HCH ist besonders stark in den Gehirnen der Grönland-Schweinswale vertreten (> 70 %) und weist auch in den übrigen Organen Molprozent zwischen 7 und 28 % auf. Die Molprozent von γ -HCH nehmen in der Reihe Nordsee > Ostsee > Grönland ab.

3.4 Lipide

3.4.1 Lipidextraktion

Die in der vorliegenden Dissertation angewandte Aufarbeitungsmethode arbeitet mit n-Hexan als unpolares Extraktionslösungsmittel. 2 Gehirn- und 2 Leberproben sind zusätzlich mit einem Gemisch aus Hexan/Aceton (1:1, unpolar/polar) extrahiert worden. Dieser Vergleich soll die Effizienz der angewandten Methode in bezug auf Schadstoff- und Lipidextraktion überprüfen.

Tabelle 18: Vergleich der Hexan- und Hexan/Aceton-Extraktionsmethode (Σ CB in pmol/g Lipid, Lipidgehalt in Gewichtsprozent (%), TG: Triglyceride, FFA: freie Fettsäuren, St: Sterole, AMPL: Aceton-mobile Polarlipide, PL: Phospholipide, Σ Neutral: TG + FFA + ST).

		Extraktion: 100 % Hexan								
Tier-Nr.	Organ	Lipid- gehalt	Σ CB	Lipidbestandteile (%) der Hexanextrakte						
				TG	FFA	ST	AMPL	PL	Σ Neutral	
822	Gehirn	11.0	69	0.0	2.9	42.8	0.0	54.4	45.6	
	Leber	9.2	213	0.0	63.0	6.2	0.0	30.8	69.2	
810	Gehirn	9.6	256							
	Leber	11.1	1324							

		Extraktion: Hexan/Aceton 1:1								
Tier-Nr.	Organ	Lipid- gehalt	Σ CB	Lipidbestandteile (%) der Hexan/Aceton-Extrakte						
				TG	FFA	ST	AMPL	PL	Σ Neutral	
822	Gehirn	13.4	51	0.0	0	29.1	0	70.9	29.1	
	Leber	13.0	192	0.0	42.8	4.08	0	53.1	46.9	
810	Gehirn	12.8	312							
	Leber	12.8	1364							

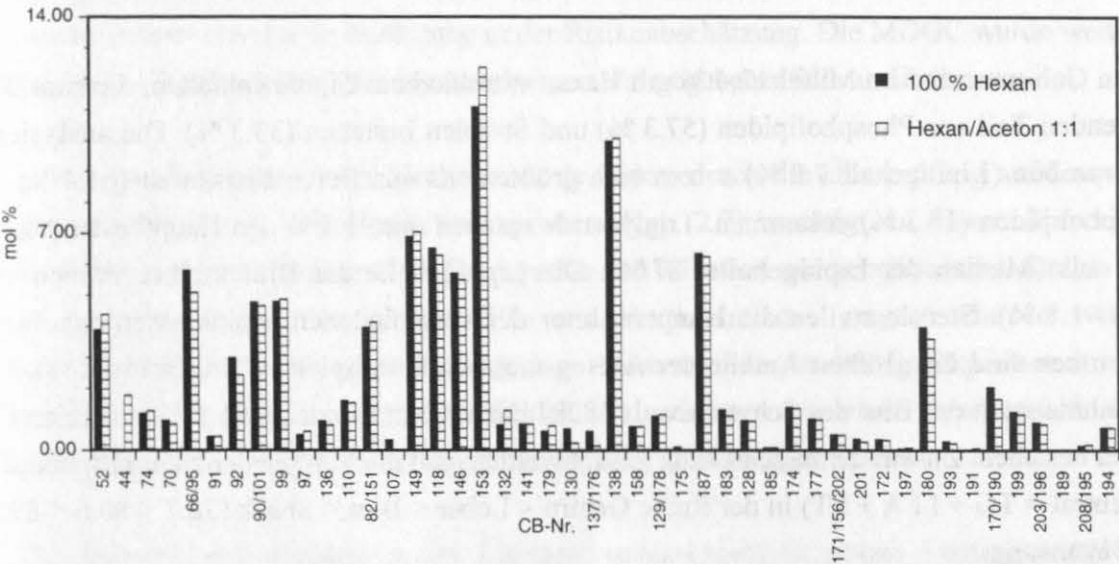


Abb. 41: CB-Zusammensetzungen (mol%) der Leberprobe des Schweinswals 822, Hexan- und Hexan/Aceton-Extraktionsmethode im Vergleich.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse dieses Experimentes aufgelistet. Die Hexan/Aceton-Extrakte weisen höhere Lipidgehalte auf, was mit einer vermehrten Extraktion von polaren Phospholipiden zu erklären ist. Dies wird durch die Analyse der Lipidbestandteile bestätigt, die für die Gehirnprobe einen Anstieg des Phospholipidgehaltes von 54.4 auf 70.9 % und für die Leberprobe einen Anstieg von 30.8 auf 53.1 % ergibt. Die bestimmten Σ CB-Gehalte sowie die CB-Muster (Abb. 41) beider Methoden weisen keine deutlichen Unterschiede auf.

3.4.2 Lipidzusammensetzungen

Mit der TLC-FID-Methode (IATROSCAN) sind die Lipidklassen in Blut-, Gehirn-, Leber- und Speckextrakten von 19 Schweinswalen bestimmt worden. Eine Übersicht über die prozentualen Anteile der TG, FFA, ST, AMPL und PL in den Hexanextrakten sowie die Gesamtlipidgehalte sind in Tabelle A7 des Anhangs gegeben. Tabelle 19 enthält zusammenfassend die Mediane der ermittelten Werte.

Tabelle 19: Mediane der Lipidgehalte (Gewichtsprozent (%)) und Lipidzusammensetzungen der Organextrakte (TG: Triglyceride, FFA: freie Fettsäuren, ST: Sterole, AMPL: Acetonmobile Polarlipide, PL: Phospholipide, Σ Neutral: TG + FFA + ST).

	Blut			Gehirn			Leber			Speck			Muttermilch
	Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median
Lipidgehalt (Gewichts-%)	0.2	0.0	1.8	12.4	4.9	26.0	7.8	2.1	26.6	87.0	49.2	98.4	54.9
Lipidbestandteile (Gewichts-% des Gesamtlipidgehalts)													
TG	10.0	0.0	91.1	0.0	0.0	6.0	1.1	0.0	96.9	91.7	76.7	100.0	92.5
FFA	5.6	0.0	35.2	4.5	0.0	12.4	64.4	2.5	89.6	5.5	0.0	18.2	0.0
ST	55.8	1.7	90.8	33.3	22.2	42.8	6.7	0.0	26.0	0.0	0.0	0.4	0.0
AMPL	10.8	0.0	50.3	2.6	0.0	51.4	1.5	0.0	32.9	0.0	0.0	17.5	7.5
PL	0.0	0.0	0.0	57.3	18.0	68.3	17.3	0.0	54.8	0.0	0.0	0.0	0.0
Σ Neutral	89.2	49.7	100.0	38.7	28.3	50.4	80.6	45.2	100.0	100.0	82.5	100.0	92.5

In den Gehirnen sind im Mittel 12.4 % mit Hexan extrahierbare Lipide enthalten, die zum überwiegenden Teil aus Phospholipiden (57.3 %) und Sterolen bestehen (33.3 %). Die analysierten Leberproben (Lipidgehalt 7.8 %) setzen sich größtenteils aus freien Fettsäuren (64.4 %) und Phospholipiden (17.3 %) zusammen. Triglyceride machen mit 91.7 % den Hauptbestandteil der Fette aus (Median der Lipidgehalte: 87 %). Die Lipidgehalte der Blutextrakte streuen stark (0.04 - 1.8 %). Sterole stellen die Hauptvertreter der verschiedenen Lipidklassen dar. In den Blutproben sind die größten Anteile der Aceton-mobilen Polarlipide zu finden (10.8 %). Eine Ausnahme stellt das Blut des Schweinswals 18281 dar, dessen Lipide zu 91.1 % aus freien Fettsäuren bestehen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Summe der Neutrallipidklassen (Σ Neutral = TG + FFA + ST) in der Reihe Gehirn < Leber < Blut < Speck (38.7 < 80.6 < 89.2 < 100 %) ansteigt.

4 Diskussion

Zu Beginn der Diskussion sollen die erhobenen Daten bewertet werden. Die Schwerpunkte folgender Kapitel befassen sich zunächst mit dem regionalen Vergleich der Schadstoffdaten, danach werden Unterschiede innerhalb der Wale eines Seegebietes erläutert, um anschließend die Verteilung der Schadstoffe innerhalb eines Tieres zu betrachten. In Kapitel 4.5 soll die Fähigkeit der Schweinswale zum CB-Metabolismus diskutiert und abschließend ein Vergleich der Toxizitätsäquivalente von CB und PCDD/PCDF unternommen werden.

4.1 Bewertung der erhobenen Daten

Die Bewertung der Daten erfolgt zum einen anhand analytischer Kriterien, zum anderen durch den Vergleich mit Literaturdaten.

4.1.1 Analytische Aspekte

Die Qualitätssicherung der angewendeten analytischen Methode wurde durch mehrere Punkte gewährleistet, die im folgenden kurz beschrieben seien: Die Effizienz der Extraktion konnte durch die Verwendung interner Standards kontrolliert werden (WF: 80-110 %), die Empfindlichkeit der GC-ECD-Systeme durch die regelmäßige Injektion quantitativer Standards. Die Überprüfung der kompletten analytischen Methode erfolgte durch die Aufarbeitung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM 349). Fünf der sechs ermittelten Gehalte stimmten gut mit den zertifizierten überein. Mit Hilfe der MDGC konnte eine große Anzahl individueller CB-Kongenere eindeutig analysiert werden. Mittels dieser Methode wurden zuverlässige Daten über z. B. mono-ortho CB (z. B. CB 105 und 156) gewonnen. Diese Kongenere besitzen aufgrund ihrer Toxizitäten neben den non-ortho CB (CB 77, 126 und 169, in den untersuchten Schweinswalen nicht nachweisbar) eine große Bedeutung in der Risikoabschätzung. Die MDGC wurde weiterhin genutzt, um eventuelle Störsubstanzen zu erkennen und gegebenenfalls abzutrennen.

Die gute Reproduzierbarkeit der Methode wurde zudem durch die Überprüfung auf homogene Schadstoffverteilung in Leber- und Speckproben (Kap. 2.7) bestätigt. In diesem Experiment wurden 7 horizontale Schichten einer Speckprobe und 9 Proben aus verschiedenen Stellen einer Leber analysiert. Alle bestimmten CB- und Pestizidmuster zeigten ebenso wie die Schadstoffgehalte der Leberproben nur geringe Unterschiede. In den Speckproben war eine Zunahme von den inneren zu den äußeren Schichten zu erkennen. Um einen daraus resultierenden Fehler zu vermeiden, erfolgte die Probennahme über die gesamte Speckdicke.

Als Extraktionsmittel werden in der Literatur unterschiedlich polare Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische eingesetzt, z. B. Dichlormethan, Aceton/Hexan, Chloroform/Methanol.

Die Effizienz der in der vorliegenden Arbeit angewendeten Methode (100 % Hexan) wurde durch einen Vergleich mit Aceton/Hexan (1:1) als Extraktionsmittel überprüft (s. Kap. 3.4.1). Die Ergebnisse zeigen, daß die Hexan/Aceton-Extrakte etwas höhere Lipidgehalte aufweisen, die auf eine vermehrte Extraktion von Phospholipiden zurückzuführen sind. Die Unterschiede in den Σ CB-Gehalten liegen im Rahmen der Methodengenauigkeit. Das bedeutet, daß eine erhöhte Lipidextraktion eine ebenfalls erhöhte CB-Extraktion zur Folge hat und die Ergebnisse beider Methoden übereinstimmen. Die Wahl des Extraktionsmittels hat demnach keinen Einfluß auf die Daten.

4.1.2 Vergleich mit Literaturdaten

Schadstoffmessungen in Meeressäugern werden international durchgeführt, um die Belastung und Gefährdung der Populationen bewerten zu können. In Tabelle 20 sind die in dieser Arbeit ermittelten Gehalte im Speck von Schweinswalen aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern veröffentlichten Daten gegenübergestellt. Als Vergleichsliteratur wurden nur Veröffentlichungen herangezogen, in denen Proben von 1985-1993 beschrieben sind. Auf ältere Daten wurde verzichtet, um zeitliche Variationen der Schadstoffgehalte aufgrund veränderter Konzentrationen im Wasser auszuschließen. Die analytischen Techniken wurden in den letzten 10 Jahren enorm verändert und verbessert, was die Vergleichbarkeit mit älteren Analysen zudem einschränkt. Aus den zitierten Arbeiten sind überwiegend die subadulten Tiere ausgewählt worden, um die alters- und geschlechtsbedingten Einflüsse auf die Gehalte auszuschließen. Bei Zitaten, in denen entweder das Alter der Schweinswale nicht erwähnt ist oder nur über adulte Tiere berichtet wird, konnte diese Auswahl nicht beibehalten werden.

Mit seltenen Ausnahmen (Duinker et al., 1989) erfolgen die Angaben von Schadstoffgehalten in der Literatur bemerkenswerterweise allgemein nicht in Moleinheiten. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse dieser Arbeit in $\mu\text{g/g}$ Lipid umgerechnet. Zudem ist zu beachten, daß teilweise immer noch das Feuchtgewicht der Probe als Berechnungsgrundlage dient. Geht man von einem durchschnittlichen Lipidgehalt des Speckes von 80-90 % aus, so beträgt der Unterschied zwischen $\mu\text{g/g}$ Lipid und $\mu\text{g/g}$ Feuchtgewicht 10-20 %.

In bezug auf die Nord- und Ostseedaten ist auffällig, daß alle Autoren im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit DDT nachweisen. Zum einen könnten analytische Probleme dafür verantwortlich sein (DDT besitzt mit 1.8 ng/g Lipid die höchste NWG dieser Arbeit). Eine andere Erklärung wäre der fortschreitende Abbau des DDT in seine Metaboliten DDE und DDD (Walker, 1975), ohne daß DDT neu in die Umwelt eingetragen wird.

Tabelle 20: Schadstoffgehalte in Speckproben von Schweinswalen aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern (Daten dieser Arbeit und der Literatur).

	CB 52	CB 90-101	CB 118	CB 138	CB 149	CB 153	CB 180	ΣCB	HCB	DDE	DOD	DDT	Alpha	Gamma	DDE/ΣDDT	Literatur	Hinmerkungen
Nordsee																	
Median	0.26	0.38	0.43	2.7	1.46	3.01	0.43	17.02	0.19	1.42	0.39	NWG	NWG	0.39	0.78	diese Arbeit	Deutsche Nordseeküste, µg/g Lipid Fj.: 1994-1995, n = 11, m + w, Alter: 1-3 J ΣCB: 46 Gr., Teilergebnisse
Min - Max	0.05-0.47	0.14-0.58	0.22-0.84	0.67-6.35	0.42-3.72	0.64-7.82	0.11-1.37	4.48-39.16	0.10-0.53	0.59-2.86	NWG-1.66		NWG-0.02	0.11-1.34		Grandby und Kinze 1991	Dänische Nordseeküste, µg/g Feuchtgew. Fj.: 1986-1988, n = 3, m + w, Alter: 0 - 4 J ΣCB: CB 28 + aufgef.
Median	0.44	0.52	0.70	1.91		2.05	0.49	6.20	0.45	5.08	0.80	1.18	0.14	0.40	0.72	Beck et al., 1990	µg/g Lipid, deutsche Nordseeküste J.: 1988, n = 1, w, Alter: adult ΣCB: CB 28, 77 + aufgef.
Min - Max	0.00-0.60	0.00-0.96	0.49-0.80	1.19-5.63		2.01-6.56	0.32-0.83	4.40-14.90	0.36-0.82	1.32-5.19	0.58-2.18	1.15-3.02	0.06-0.15	0.08-0.43		Vetter et al., 1996	µg/g (Feucht- oder Lipidgew. ?) Fj.: ?, n = 16, Alter, Geschlecht ?
	0.49	0.70		17.20		20.30	3.54	42.30	1.45	4.66	3.42	3.14	0.1	1.41	0.42	Hummert et al., 1995	µg/g (Feucht- oder Lipidgew. ?) n = 4, (Fj., Alter und Geschlecht ?)
Median									0.64	1.79	1.78	0.66		0.34	0.42		
Min - Max									0.4-2.05	0.70-8.45	0.39-5.26	0.28-3.57		0.08-0.95			
MW													0.07	0.45			
Min - Max													0.04-0.14	0.18-0.90			
Ostsee																	
	0.19	0.37	0.52	2.6	1.35	2.93	0.51	14.92	0.33	4.75	1.9	NWG	NWG	0.52	0.71	diese Arbeit	Deutsche Ostseeküste, µg/g Lipid J.: 1993-1996, n = 18, m + w, Alter: 1 - 3 J ΣCB: 46 Gr., Teilergebnisse
	0.06-0.63	0.18-0.80	0.27-1.37	1.00-7.15	0.33-3.69	1.14-9.00	0.22-1.42	5.61-38.57	0.14-0.92	1.71-11.89	NWG-5.90		NWG-0.06	NWG-1.91		Hummert et al., 1995	µg/g (Feucht- oder Lipidgew. ?) n = 7 (Fj., Alter und Geschlecht ?)
MW													0.07	0.21			
Min - Max													0.03-0.11	0.1-0.33			
Median	0.45	0.61	0.78	6.94	1.57	8.85	1.34	32.47								Falandysz et al., 1994	Polnische Puck Bucht, µg/g Lipid Fj.: 1989-1990, n = 3, w, Alter: subadult ΣCB: 55 Gr.
Min - Max	0.4-1.02	0.54-1.01	0.7-1.23	6.2-8.62	1.4-3.92	7.9-0.75	1.2-1.68	29.00-47.03								Berggren et al., im Druck	Sudschwedische Ostsee, µg/g Lipid Fj.: 1985-1993, n = 11-13, m, Alter: 0.9-3.0 J ΣCB: aufgef., Teilergebnisse
MW	0.90	0.70	0.80	4.80		6.60	1.90	15.80		8.2	0.6	7.1			0.52		
Min - Max	0.24-2.2	0.2-1.7	0.2-8	0.2-9.0		1.1-13.5	0.2-4.9	2.9-31.8		1.4-30.7	0.1-1.6	0.2-28.3					
Kattegat See																	
MW	0.6	0.3	0.4	3.2		4.8	1.3	10.6		7.6	1.5	6.4			0.49	Berggren et al., im Druck	µg/g Lipid Fj.: 1929-1990, n = 8-10, m, Alter: 0.8-3.0 J ΣCB: aufgef., Teilergebnisse
Min - Max	0.1-1.1	0.1-0.4	0.1-0.5	0.7-5.9		1.0-10.1	0.2-2.7	2.2-19.6		1.3-17.8	0.5-3.6	0.5-15.0				Kievane et al., 1994, 1995	µg/g Lipid Fj.: 1987-1991, n = 4, m, Alter: 2 J ΣCB: 47 Gr., Teilergebnisse
Median								13.65	0.35								
Min - Max								12.66-16.03	0.33-0.39								
kl. und gr. Belt, Kattegat See																	
Median	0.27	0.48	0.74	4.83		4.93	0.49	11.70	0.48	6.89	2.87	5.18	0.21	0.38	0.46	Grandby und Kinze 1991	µg/g Feuchtgew. Fj.: 1986-1988, n = 15, m + w, Alter: 0 - 4 J ΣCB: CB 28 + aufgef., Teilergebnisse
Min - Max	0.00-0.93	0.11-1.79	0.29-2.29	1.53-19.89		1.85-21.88	0.25-3.1	4.70-48.40	0.15-1.80	1.47-19.7	0.68-8.88	1.2-20.40	0.14-0.58	0.15-1.22			
Grönland																	
Median	0.05	0.06	0.09	0.16	0.11	0.18	0.04	1.43	0.11	0.87	0.28	0.31	0.03	0.02	0.60	diese Arbeit	µg/g Lipid Fj.: 1995, n = 11, m + w, Alter: 0 - 12 J ΣCB: 46 Gr.
Min - Max	0.01-0.13	0.05-0.14	0.02-0.13	0.04-0.53	0.03-0.13	0.04-0.62	0.02-0.18	0.38-4.07	0.02-0.40	0.14-2.26	0.26-0.66	0.05-0.78	0.01-0.14	0.01-0.06		Grandby und Kinze 1991	µg/g Feuchtgew. Fj.: 1988, n = 1, m, Alter: 6 J ΣCB: CB 28 + aufgef.
	0.21	0.22	0.03	1.60		2.11	0.36	4.50	0.85	5.85	1.01	2.33	0.13	0.02	0.64	Grandby und Kinze 1991	µg/g Feuchtgew. Fj.: 1988, n = 1, w, Alter: 7 J ΣCB: CB 28 + aufgef.
	0.01	0.07	0.07	0.23		0.23	0.09	0.70	0.15	0.46	0.13	0.16	0.09	0.01	0.61	Grandby und Kinze 1991	µg/g Feuchtgew. Fj.: 1988, n = 1, w, Alter: 7 J ΣCB: CB 28 + aufgef.
Neufundland																	
MW	0.32	0.21	0.24	0.58	0.5	0.71	0.2	5.24	0.4	1.77	0.65	0.7	0.27	0.05	0.57	Westgate et al., in press, 1995	µg/g Feuchtgew. Fj.: 1991, n = 18, m, Alter: 4.8 ± 2.6 J ΣCB: 68 CB, Teilergebnisse
Min - Max	0.1-0.62	0.15-0.38	NWG-0.59	0.16-1.44	0.11-0.93	0.18-1.6	0.05-0.47	1.79-10.56	0.23-0.67	0.59-2.35	0.22-1.11	0.23-1.23	0.19-0.37	0.03-0.08			

Abkürzungen: Fj. = Fundjahr, n = Anzahl untersuchter Tiere, m = männlich, w = weiblich, aufgef. = in der Tabelle aufgeführt, Gr. = Peakgruppen, NWG = Nachweisgrenzen
Teilergebnisse: Nur Daten subadulter Schweinswale sind aus der Veröffentlichung dargestellt, vorhandene Daten anderer Altersgruppen wurden nicht berücksichtigt

Grandby und Kinze (1991) geben für den Σ CB-Wert dreier subadulter Schweinswale aus der dänischen Nordsee 6.2 $\mu\text{g/g}$ Feuchtgew. an. Berücksichtigt man, daß zur Berechnung nur 7 CB verwendet wurden, die 40-50 % der Gesamtsumme ausmachen, stimmt die Größenordnung mit dem Ergebnis dieser Arbeit überein (17.02). Dies wird zudem durch ähnliche Einzelkongener-Gehalte beider Arbeiten deutlich. Der Bereich der ermittelten Pestizidgehalte bestätigt Daten von Vetter et al. (1996) und Hummert et al. (1995). Hier ist jedoch zu beachten, daß in beiden Zitaten weder das Alter noch das Geschlecht und das genaue Fundjahr der Tiere angegeben sind. Außerdem ist nicht klar ersichtlich, ob sich die Angaben auf das Frisch- oder Lipidgewicht beziehen. Die einzigen CB- und Pestizidgehalte in Schweinswalen der deutschen Nordsee wurden von Beck et al. (1990) im Speck eines adulten Weibchens ermittelt. Der angegebene Σ CB-Wert (42.3 $\mu\text{g/g}$ Lipid, ermittelt aus 7 CB, was ca. 40 % der Gesamtsumme entspricht) liegt deutlich höher als die Werte der subadulten Schweinswale dieser Arbeit und entspricht ungefähr dem Wert des adulten Weibchens Nr. 18868 (nicht in Tabelle 20 enthalten). Dieses Tier stellt in der Gruppe der weiblichen Schweinswale aufgrund der erhöhten Gehalte eine Ausnahme dar (s. Kap. 4.3).

Die ermittelten Einzelkongener- und Σ CB-Gehalte von Falandysz et al. (1994) in Schweinswalen aus der polnischen Puck Bucht (Σ CB: 32.47 $\mu\text{g/g}$ Lipid) und von Berggren et al. (im Druck) aus der südschwedischen Ostsee (Σ CB: 15.8 $\mu\text{g/g}$ Lipid, ermittelt aus 6 CB, d. h. ca. 50 % der Gesamtsumme) liegen im oberen Bereich der Ostseedaten dieser Arbeit. Die veröffentlichten CB- und Pestiziddaten aus dem Kattegat (Berggren et al., im Druck, Kleivane et al., 1994) und der Beltsee (Grandby und Kinze, 1991) entsprechen ungefähr den vorliegenden Werten.

Von Grandby und Kinze (1991) liegen die einzigen neueren Daten von Schweinswalen aus der Grönländischen Arktis vor. Die Schadstoffgehalte des analysierten adulten Weibchens liegen im Bereich der in dieser Arbeit ermittelten Werte, die des adulten Männchens deutlich darüber. Als zusätzliche Vergleichsgruppe für die Grönlanddaten sind in Tabelle 20 CB- und Pestizidgehalte in Schweinswalen aus Gewässern vor Neufundland enthalten. Dieses Gebiet wird vom Labradorstrom dominiert, der in der Davisstraße zwischen Grönland und der Insel Baffin entsteht, d. h. arktisches Wasser transportiert. Westgate et al. (im Druck) berichten von ca. fünfmal höheren Gehalten als in den Walen Westgrönlands: Hier wird vermutlich der Einfluß industriell stärker besiedelter Gebiete deutlich.

In 5 der 8 zitierten Arbeiten werden nur Angaben über 6-10 CB gegeben, die 40-50 % der Gesamtsumme ausmachen. Zudem fehlen meist Daten über toxikologisch wichtige Kongenere (z. B. CB 105 und 156) und den CB-Metabolismus betreffend wichtige Kongenere (z. B. CB 74, 92, 110 und 129). Hinzu kommt, daß die Angabe der Schadstoffgehalte teilweise auf das Feuchtgewicht bezogen erfolgt und in 2 Zitaten (Hummert et al., 1995 und Vetter et al., 1996) Daten zum Alter und Geschlecht der Tiere fehlen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die aktuelle CB- und Pestizidbelastung in Schweinswalen der Nordsee und der grönländischen Arktis

in der Literatur nur unzureichend bekannt ist. Besser ist der vorhandene Datensatz der Ostsee zu bewerten: Berichte über Schadstoffgehalte in Schweinswalen, z. B. der schwedischen Ostsee (Berggren et al., im Druck), der polnischen Puck Bucht (Falandysz et al., 1994), der Kattegat See (Kleivane et al., 1994, 1995) und der Beltsee (Grandby und Kinze, 1991), liegen vor. Daten über das Gebiet der deutschen Ostsee sind hingegen nicht vorhanden.

Dieser Literaturvergleich verdeutlicht, daß die Daten der vorliegenden Dissertation die aktuelle CB- und Pestizidbelastung der Schweinswale in Gewässern der deutschen Nordsee und Ostsee sowie der grönländischen Arktis erstmals anhand eines ausführlichen Datensatzes dokumentiert. Wichtige, bis jetzt größtenteils nicht vorhandene Informationen über individuelle CB werden geliefert. Die Bereiche der ermittelten Gehalte (mit Ausnahme der DDT-Gehalte) bestätigen die aufgeführten veröffentlichten Daten zumeist angrenzender Seegebiete.

4.2 Regionaler Vergleich

In allen untersuchten Schweinswalen der Nordsee, Ostsee und grönländischen Arktis konnten CB und Pestizide nachgewiesen werden. Dies bestätigt zum einen das ubiquitäre Vorkommen dieser Substanzen (Hargrave et al., 1988, Schulz-Bull et al., 1995), zum anderen, daß Wale als Nahrungskettenendglied beträchtliche Mengen dieser lipophilen Stoffe in ihrem Fettgewebe akkumulieren (Duinker et al., 1989, Muir et al., 1990). Sowohl in den Schadstoffgehalten als auch in den Mustern bestehen jedoch regionale Unterschiede.

4.2.1 Chlorbiphenyle und chlorierte Pestizide in grönländischen Schweinswalen

Die Σ CB- und Pestizidgehalte in Speckproben subadulter grönländischer Schweinswale liegen zwischen 51 (γ -HCH) und 3736 pmol/g Lipid (Σ CB). Ein Vergleich mit den Gehalten in Walen der Nord- und Ostsee sieht folgendermaßen aus: Die Σ CB-Gehalte grönländischer Schweinswale sind ca. 10 x geringer als in den Tieren der Nord- und Ostsee, die γ -HCH-Gehalte 25 x geringer. HCB, DDE und DDD liegen ca. im gleichen Bereich wie in der Nordsee. α -HCH besitzt die höchsten Gehalte in den arktischen Walen, und DDT konnte bemerkenswerterweise nur in diesen Tieren nachgewiesen werden.

Relativ hohe Organochlorgehalte konnten in verschiedenen Gliedern der arktischen Nahrungskette bestimmt werden (Muir et al., 1988, Hargrave et al., 1992, Norstrom und Muir, 1994). Die Transportmechanismen dieser Stoffe in die Arktis sind komplex und hängen u. a. von der atmosphärischen und ozeanischen Zirkulation sowie von der Löslichkeit der Substanzen ab (Barrie et al., 1992). So erklärt Ottar (1981) die Kontamination der Arktis mit einem Prozeß, der die Verflüchtigung dieser Stoffe in niedrigeren wärmeren Breitengraden, den Transport über die Atmosphäre und die Kondensation in kalten Polgebieten beinhaltet. Schulz-Bull et al. (im Druck)

können aufgrund von CB-Daten in Wasser und Partikelproben des nördlichen Nordatlantiks das Konzept der globalen Destillation nicht bestätigen. Die Autoren erklären die gelösten Schadstoffgehalte und -zusammensetzungen in diesem Gebiet durch ozeanische Zirkulation: die Vermischung höher belasteter Wassermassen aus dem Süden mit niedriger belasteten Massen aus dem Norden.

Interessant sind im Hinblick auf die arktische Kontamination Berichte über höhere α -HCH-Konzentrationen im Arktischen Ozean (4.5 ng/l, Hargrave et al., 1988) als im Mittelmeer (0.2 ng/l, Iwata et al., 1993) oder vor der Küste South Carolinas (0.4 ng/l, Muir et al., 1992b). Norstrom und Muir (1994) weisen darauf hin, daß - die Arktis betreffend - die Nähe zu Quellen in Asien beachtet werden muß. Die in dieser Arbeit ermittelten α -HCH-Gehalte in grönländischen Schweinswalen spiegeln die erhöhte Belastung der Arktis in bezug auf diese Substanz wider.

Die statistische Auswertung der CB-Muster zeigt, daß sich die Molprozentanteile einiger CB in grönländischen Schweinswalen signifikant von denen in Nordsee- und Ostsee-Tieren unterscheiden (s. Tabelle 11, Kap. 3.1.2). So sind die mol% der Tetra-Cl und Penta-Cl Kongenere CB 52, 44, 66/95, 91, 97 und 90/101 in den Grönland-Schweinswalen generell höher (Σ : 17.4 mol%) als in der Nordsee (Σ : 7.2) und Ostsee (Σ : 8.5). Etwas höhere Molprozentanteile dieser CB werden im Beluga (Σ : ca. 23, Muir et al., 1990) und Narwal (Σ : ca. 25, Muir et al., 1992a) der kanadischen Arktis beschrieben. Diese Dominanz niedrigchlorierter CB kann als Ursache die möglichen Eintragswege in die Region haben: Aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften unterliegen diese Kongenere verstärkt dem atmosphärischen Transport (Iwata et al., 1993). Andererseits kommt es während des Transports von Wassermassen aus südlicheren in nördlichere Regionen fortwährend zur Adsorption an partikulärem Material. An diesem Prozeß sind im stärkeren Maße höherchlorierte CB beteiligt, so daß es im Wasser zu einer relativen Anreicherung niedrigchlorierter kommt (Schulz-Bull et al., im Druck).

Unterschiedliche CB-Zusammensetzungen im Wasser der 3 Regionen müssen sich in den Fischen, d. h. in der Nahrung der Schweinswale widerspiegeln: Die CB-Zusammensetzungen in Nahrungsbeispielen der 3 Seegebiete sind in Abb. 42 dargestellt. CB 52, 44 und 95 sind z. B. in den Mageninhaltproben der Grönland-Schweinswale im Vergleich zum Kabeljauleberöl und Hering deutlich erhöht, was das eben Beschriebene bestätigt.

Eine andere Erklärung der unterschiedlichen CB-Zusammensetzungen ist die geringere Metabolismuskapazität der Grönland-Schweinswale. So ist der Anteil von CB 110 am Gesamtmuster in der arktischen Nahrung niedriger, in den arktischen Schweinswalen hingegen höher als in Nord- und Ostsee. Dies kann auf einen schwächer ausgeprägten CB-Metabolismus aufgrund geringerer Enzyminduktion zurückgeführt werden (s. Kap. 4.5).

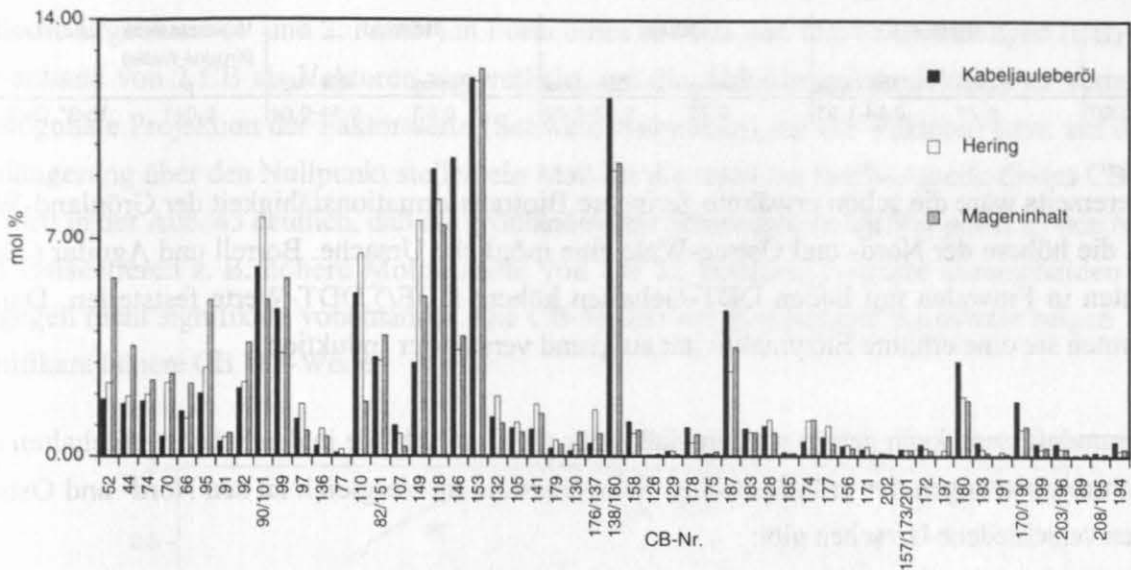


Abb. 42: CB-Zusammensetzungen (mol%) in Nahrungsbeispielen der Nordsee- (Kabeljauleberöl), Ostsee- (Hering) und Grönland-Schweinswale (Mageninhalt).

In den Speckproben der grönländischen Schweinswale konnten im Gegensatz zu den Nordsee- und Ostseetieren DDT nachgewiesen werden. Weiterhin besitzen erstere signifikant höhere $DDE/\sum DDT$ -Werte (s. Tabelle 21, $\sum DDT$: $DDE+DDD+DDT$). Anhand dieses Quotienten können Rückschlüsse auf den DDT-Abbau in der Umwelt gezogen werden (Aguilar, 1984). Unter der Annahme, daß nach dem Verbot bzw. den Reglementierungen des DDT-Einsatzes seit den 70er Jahren keine neuen Quellen existieren, muß dieser Wert im Laufe der Jahre zunehmen. Aguilar (1984) konnte für den Quotienten einen steigenden Trend in Walen des Nordatlantiks zwischen 1964 (0.30) und 1981 (0.55) feststellen. Der Autor schätzt, daß der Wert Anfang des nächsten Jahrhunderts ca. 0.6 betragen wird. In Tabelle 21 ist der Quotient für die 3 Seegebiete dargestellt. Nord- und Ostsee-Schweinswale (0.79 und 0.75) besitzen signifikant höhere $DDE/\sum DDT$ -Werte als die Wale aus Grönland (0.56). Diese Beobachtungen können verschiedene Gründe haben. Einerseits könnte angenommen werden, daß der DDT-Eintrag in die Arktis jüngerer Datums als in der Nord- und Ostsee ist. Bekräftigt wird dieses durch folgende Arbeiten: Addison et al. (1986) konnten in Ringelrobben der Kanadischen Arktis (Holman Insel, Northwest Territories) zwischen 1972 und 1981 einen Rückgang der CB-Gehalte feststellen, nicht aber der DDT-Komponenten. Daraus vermuten sie einen stetigen Eintrag dieser Substanzen in die Arktis. Muir et al. (1990) berichten von niedrigeren $DDE/\sum DDT$ -Werten im Beluga der Kanadischen Arktis als aus dem St. Lawrence Mündungsgebiet und vermuten daraus einen jüngeren DDT-Eintrag in die Arktis. Iwata et al. (1993) schließen aus höheren DDT/DDE-Verhältnissen in der Luft polarer Regionen im Vergleich zu niedrigeren Breitengraden ebenfalls auf neue Quellen in diesem Bereich.

Tabelle 21: DDE/ Σ DDT-Werte in Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale der 3 Seegebiete (Σ DDT: DDE+DDD+DDT).

	Nordsee		Ostsee		Grönland		Varianzanalyse (Kruskal-Wallis)	Tukey-Typ-Test
	Median	Min - Max	Median	Min - Max	Median	Min - Max	p	N>G*, O>G*
DDE/ Σ DDT	0.79	0.54-1.00	0.75	0.37-1.00	0.56	0.51-0.64	0.041	

Andererseits wäre die schon erwähnte geringere Biotransformationsfähigkeit der Grönland-Wale bzw. die höhere der Nord- und Ostsee-Wale eine mögliche Ursache. Borrell und Aguilar (1987) konnten in Finwalen mit hohen DDT-Gehalten höhere DDE/ Σ DDT-Werte feststellen. Daraus vermuten sie eine erhöhte Enzymaktivität aufgrund verstärkter Induktion.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es für die Unterschiede in den Schadstoffgehalten und -zusammensetzungen der grönländischen Schweinswale im Vergleich zu den Nord- und Ostsee-Walen verschiedene Ursachen gibt:

- die Entfernung der Arktis im allgemeinen von Schadstoffquellen und das unterschiedliche Verhalten der individuellen Komponenten während des Transportes in diese Region,
- potentielle neuere Quellen in der Nähe der Arktis,
- Unterschiede in der Biotransformationsfähigkeit der Schweinswale.

4.2.1 Subpopulationsabgrenzung anhand der Schadstoffmuster

Die weltweiten Schweinswalvorkommen werden in 3 voneinander abgegrenzte Populationen aufgeteilt: in die des Atlantiks (*Phocoena phocoena phocoena*), des Pazifiks (*Phocoena phocoena vomerina*) und des Schwarzen Meeres (*Phocoena phocoena relicta*). Gaskin (1984) unterscheidet aufgrund von eingeschränkter Migration und inkohärenten Verhaltens weiterhin 9 Subpopulationen in europäischen Gewässern, u. a. eine Nordsee- und eine Ostseesubpopulation. Morphometrische Schädelanalysen (Kinze, 1990) und Enzymmessungen (Andersen, 1993) unterstützen die Vermutung, daß die Schweinswale der Ostsee einem separaten Stock angehören. Tiedemann et al. (1996) schließen aus mitochondrialen DNA-Sequenzunterschieden, daß die Ostsee vor einigen tausend Jahren durch Schweinswale besiedelt wurde und seitdem der genetische Austausch wahrscheinlich nur sehr gering war.

Schadstoffdaten liefern eine weitere Möglichkeit, Meeressäugerpopulationen zu unterscheiden (Aguilar, 1987). Calambokidis und Barlow (1991) können anhand von CB/DDE- und HCB/DDE-Verhältnissen Schweinswale der kalifornischen Küste trennen. Mit Hilfe der Faktorenanalyse zeigen Storr-Hansen und Spliid (1993 a, b) geographische Variationen in den CB-Mustern von Seehunden aus dem Gebiet Dänemarks. Berggren et al. (im Druck) grenzen mittels signifikant unterschiedlicher Schadstoffmuster die Schweinswale der Westküste Norwegens von denen im Kattegat-Skagerrak und in der zentralen Ostsee ab, nicht jedoch die des Kattegats von denen der zentralen Ostsee.

Mit den Molprozentanteilen der CB, die signifikante Unterschiede in den 3 Seegebieten zeigen (ohne mittels MDGC bestimmte CB), ist eine Faktorenanalyse durchgeführt worden. Abb. 43 stellt die Ergebnisse (1. und 2. Faktor) in Form eines bi-Plots dar. Die Faktorladungen (CB) sind nur anhand von 2 CB als Vektoren verdeutlicht, um die Abbildung übersichtlich zu gestalten. Orthogonale Projektion der Faktorwerte (Schweinswalproben) auf die Vektoren bzw. auf deren Verlängerung über den Nullpunkt stellen ein Maß für die relativen mol%-Anteile dieses CB dar. So wird in der Abb. 43 deutlich, daß die grönländischen Schweinswale im Vergleich zu den Nord- und Ostseetieren z. B. höhere Molprozentanteile von CB 52 besitzen. Letztere unterscheiden sich hingegen nicht signifikant voneinander. Die CB-Muster der Nordsee-Schweinswale zeigen u. a. signifikant höhere CB 187-Werte.

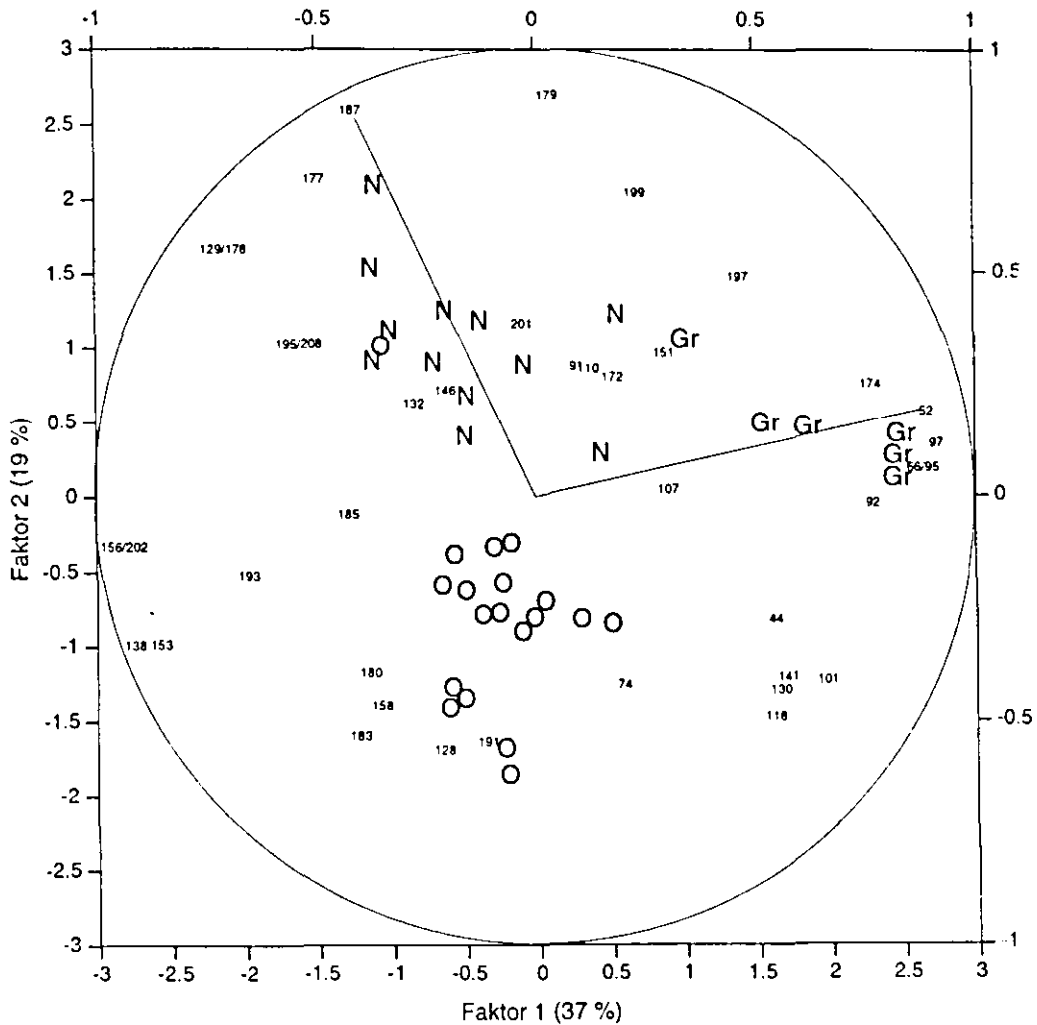


Abb. 43: Bi-Plot der Faktorenanalyse signifikant unterschiedlicher CB-Molprozentanteile (s. Tabelle 11) in Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale aus der Nordsee (N), Ostsee (O) und aus grönländischen Gewässern (Gr).

In dem bi-Plot werden die 3 Seegebiete mit einer Ausnahme sehr gut voneinander getrennt. Bei dem Ostsee-Schweinswal in der Nordseegruppe handelt es sich um ein adultes Männchen (Nr. 57) mit höherem Σ CB-Gehalt. Aus dem bi-Plot ist zu erkennen, daß das CB-Muster dieses Wals u. a. höhere CB 187 und 177-Werte sowie geringere CB 101 und 118 aufweist. Zudem konnte CB

74 in diesem Tier nicht nachgewiesen werden. Die geringeren CB 101 und 118 Anteile weisen auf eine verstärkte Beeinflussung des Musters durch CB-Metabolismus hin.

Eine weitere Möglichkeit der Populationsdifferenzierung ist durch den Quotienten $\Sigma\text{DDT}/\Sigma\text{CB}$ gegeben (Tabelle 22). Dieser Wert unterscheidet sich in den 3 Seegebieten signifikant voneinander (Nordsee < Ostsee < Grönland). Luckas und Harms (1987) berichten ebenfalls von höheren $\Sigma\text{DDT}/\Sigma\text{CB}$ in Fischen der Ostsee, Luckas et al. (1990) bestätigen dies für Seehundproben.

Tabelle 22: $\Sigma\text{DDT}/\Sigma\text{CB}$ -Werte in Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale der 3 Seegebiete.

	Nordsee		Ostsee		Grönland		Varianzanalyse (Kruskal-Wallis)	Tukey-Typ-Test
	Median	Min - Max	Median	Min - Max	Median	Min - Max	p	G>N***, O>N*
$\Sigma\text{DDT}/\Sigma\text{CB}$	0.12	0.07-0.43	0.52	0.29-0.73	1.17	1.00-1.32	0.000	

Zusammenfassend kann geschlossen werden, daß anhand der Schadstoffmuster Subpopulationen eindeutig differenziert werden können. Die Vermutung einer separaten Ostseepopulation (Kinze, 1990, Andersen, 1993, Tiedemann et al., 1996) wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation unterstützt. Voraussetzung für diese Art der Untersuchungen ist ein zuverlässiger Datensatz individueller CB und Pestizide, der in dem Datenmaterial dieser Arbeit gegeben ist.

4.3 Reproduktionsbedingte Unterschiede innerhalb eines Seegebietes

Biologische Faktoren wie Geschlecht, Alter, Ernährungszustand und Reproduktionsstatus beeinflussen die Schadstoffgehalte in marinen Säugern (Aguilar, 1987, Aguilar und Borrell, 1994a, Kuiken et al., 1994). Es ist bekannt, daß Chlorbiphenyle und Komponenten der DDT-Familie im Speck männlicher Wale mit dem Alter der Tiere zunehmend akkumulieren, im Speck weiblicher Wale hingegen nicht (z. B. Aguilar und Borrell, 1988, Subramanian et al., 1988). HCH- und HCB-Gehalte zeigen in beiden Gruppen keinen altersbedingten Anstieg (Kleivane et al., 1994, Westgate et al., im Druck). Als Ursachen hierfür werden die geringere Fettlöslichkeit dieser Substanzen sowie in bezug auf HCH der wahrscheinlich schnellere Metabolismus angegeben (Kleivane et al., 1994).

Die beschriebene Abnahme der Organochlorgehalte in weiblichen Walen wird auf die Reproduktionsaktivität der Tiere zurückgeführt. Im Reproduktionszyklus können die Schadstoffe des Muttertieres während der Trächtigkeit über die Placenta an den Fötus und während der Laktation über die Muttermilch an das Kalb abgegeben werden. In welchem Ausmaß dies geschieht, wird unterschiedlich beschrieben. Nach Addison und Brodie (1977) übertragen Kegelrobben 15 % ihres ΣCB - und 30 % ihres DDT-Gehaltes an die Jungtiere. Fukushima und Kawai (1981) und Tanabe et al. (1982) berechnen, daß weibliche Streifendelphine 4-9 % ihres

Gesamtschadstoffgehaltes während der Trächtigkeit und 72-91 % während der Laktation verlieren. Cockcroft et al. (1989) schätzen den Gesamtverlust beim Großen Tümmler auf 80 %, von dem nach Salata et al. (1995) ca. 5 % über die Placenta ausgeschieden werden. Duinker und Hillebrand (1979) berichten anhand eines Mutter/Fötus-Paares, daß Schweinswale ca. 15 % ihrer Schadstoffbelastung über die Placenta abgeben. Dieser Wert wurde von Westgate et al. (im Druck) bestätigt. Die Autoren vermuten weiterhin, daß während der Laktation keine Schadstoffe aus dem Depotfett der adulten Weibchen abgegeben werden, sondern die Übertragung direkt aus der Nahrung an das Kalb erfolgt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen ebenfalls, daß die Σ CB- und Pestizid-Gehalte in weiblichen Schweinswalen im allgemeinen nicht mit dem Alter der Tiere ansteigen. 5 der 13 untersuchten adulten Weibchen waren laktierend, 5 laktierend und trächtig und 2 nichtlaktierend (über ein Tier lagen diese Informationen nicht vor). In einem der nichtlaktierenden Weibchen sind 11 corpora albicantia (Narben aus Follikelsprüngen) in den Ovarien gezählt worden, was auf Trächtigkeiten schließen läßt (diese Informationen sind über das zweite nichtlaktierende Weibchen nicht vorhanden) (Bandomir-Krischak, 1994 und pers. Mitteilung). Diese Angaben bestätigen zusätzlich, daß die beobachtete Abnahme der Gehalte reproduktionsbiologische Ursachen hat.

Ein weiblicher Schweinswal der Nordsee (Nr. 18868, 14 Jahre, laktierend) stellt mit einem Σ CB-Gehalt von 331906 pmol/g Lipid, der deutlich über dem Medianwert der adulten Tiere (39776) liegt, eine Ausnahme dar. Dieser Wert ist besonders bemerkenswert, da sich das Tier in der Reproduktionsphase befand und somit Schadstoffe an das Kalb abgegeben hat. Der erhöhte Σ CB-Gehalt kann nicht mit einem außergewöhnlich schlechten Ernährungszustand des Tieres erklärt werden: Die laktierenden Weibchen Nr. 18552 und 18866, deren Σ CB-Gehalte im Speck deutlich geringer sind (15483 und 62498 pmol/g Lipid, s. Anhang, Tabelle A4 und A5), wiesen ebenfalls einen schlechten Ernährungszustand auf.

Auf eine Betrachtung der altersbedingten Zunahme lipophiler Substanzen in männlichen Schweinswalen muß verzichtet werden, da die Probenzahl ($n = 4$) hierfür nicht ausreicht.

Im Kapitel 3.2.2 konnte gezeigt werden, daß sich die Schadstoffmuster im Speck adulter weiblicher und neonater Schweinswale signifikant voneinander unterscheiden. Octa- und Heptachlorbiphenyle sowie DDE sind im allgemeinen in adulten Weibchen im Vergleich zu subadulten Walen angereichert, Tetra- und Penta-CB sowie HCB und γ -HCH erniedrigt. In den Mustern der Kälber ist der entgegengesetzte Trend zu beobachten. Die mol%-Anteile der signifikant unterschiedlichen CB sind in eine Faktorenanalyse eingeflossen.

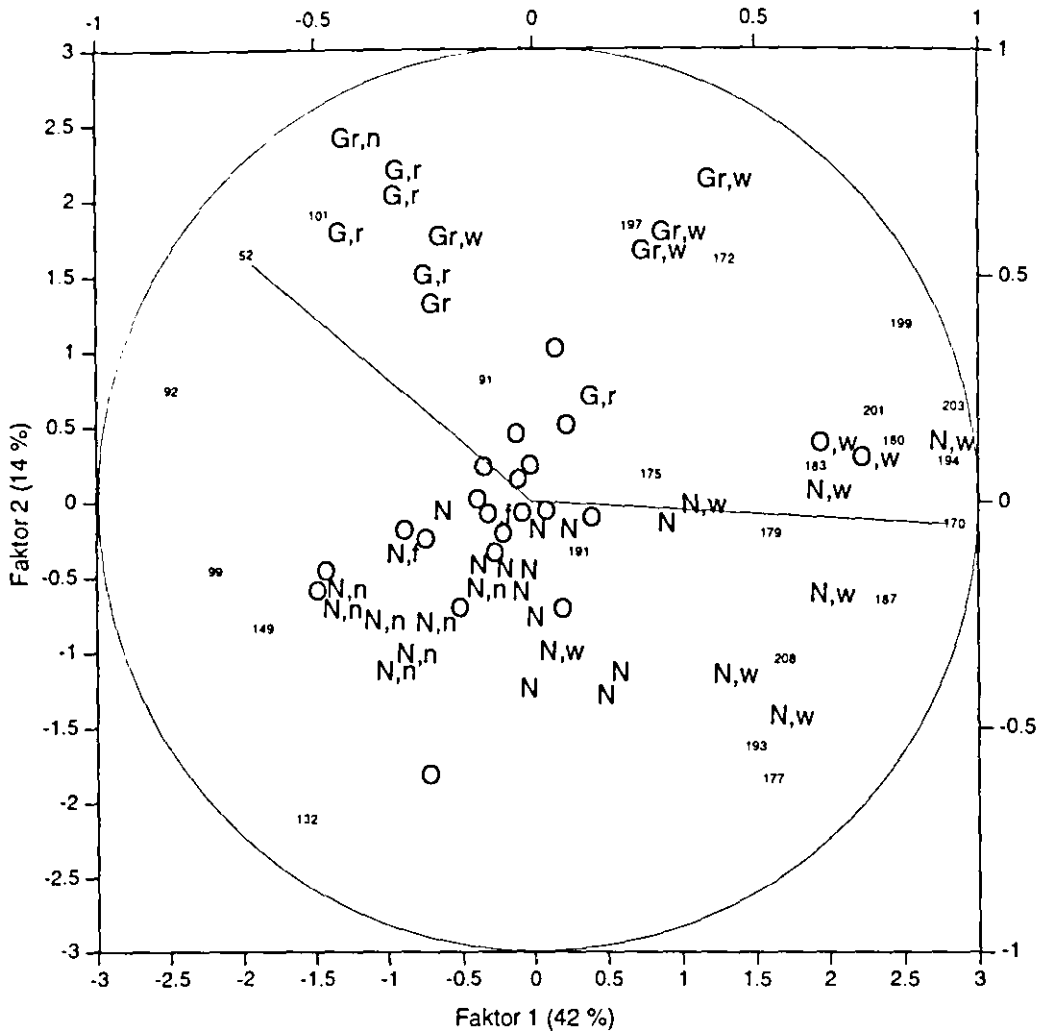


Abb. 44: Bi-Plot der Faktorenanalyse signifikant unterschiedlicher CB-Molprozent (s. Tabelle A6) in Speckproben adulter weiblicher und neonater Schweinswale aus der Nordsee (N), Ostsee (O) und aus Grönland (Gr) (n = neonat, w = weiblich, ohne Zusatz: subadult (m + w) oder männlich adult).

Die graphische Darstellung der Ergebnisse verdeutlicht das eben Beschriebene (Abb. 44). Der bi-plot zeigt, daß sich die adulten Weibchen aufgrund relativ hoher Molprozent von z. B. CB 170, 183, 187, 180 und 194 von den übrigen Tieren abgrenzen (2 Ausnahmen). Die neonaten Nordsee-Schweinswale liegen in der Abbildung räumlich weit von den adulten Weibchen entfernt. Die Separation der Grönland-Population ist gut zu erkennen, die der Ost- und Nordseepopulation nicht in dem Maße wie in Abb. 43 (Kap. 4.2.1). Dies war auch nicht zu erwarten, da in die Faktorenanalyse z. T. andere CB als in Kap. 4.2.1 eingeflossen sind.

Die bevorzugte Elimination niedrigchlorierter CB während der Reproduktionsphase wird von verschiedenen Autoren berichtet (Tanabe et al., 1981a, Addison und Brodie, 1987, Subramanian et al., 1988, Salata et al., 1995). Sie vermuten als Ursache die geringere Lipophilität dieser CB im Vergleich zu den Octa- und Deca-CB. Ein Maß für die Lipophilität u. a. von Organochlorverbindungen stellt der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) dar. Dieser

wurde von Hawker und Connell (1988) für einige CB gemessen und für alle übrigen extrapoliert und von Neogrohati und Hammers (1992) für chlorierte Pestizide berechnet.

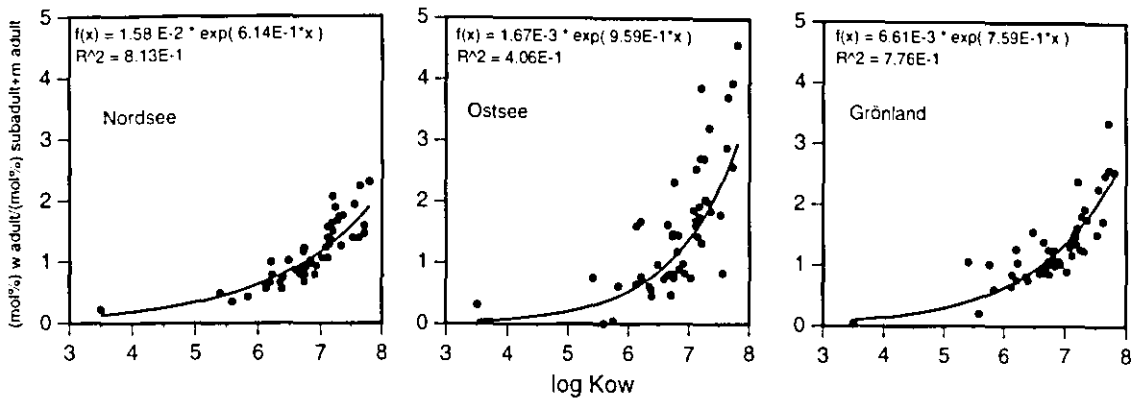


Abb. 45: Quotient: mol %-Anteile in adulten Weibchen / mol %-Anteilen in subadulten (m + w) und adulten Männchen in Abhängigkeit vom log K_{OW} (CB und Pestizide).

Abb. 45 stellt das Verhältnis der mol%-Anteile in adulten Weibchen zu den mol%-Anteilen in subadulten (m + w) und adulten Männchen in Abhängigkeit vom log K_{OW} dar. Der Quotient ist kleiner als 1, wenn die Substanzen während der Reproduktion verstärkt eliminiert werden, größer als 1, wenn sie angereichert werden. In allen 3 Seegebieten ist ein exponentieller Zusammenhang zu erkennen (bei der Bewertung der Graphiken ist die Probenzahl zu beachten: Nordsee: 7, Ostsee: 2, Grönland: 4). Der dargestellte Quotient ist > 1 bei ungefähr einem $\log K_{OW} > 7$. Daraus kann geschlossen werden, daß CB und Pestizide mit einem $\log K_{OW} > 7$ im Speck der adulten Weibchen während der Reproduktionsphasen angereichert werden.

4.4 Schadstoffverteilung innerhalb eines Schweinswals

Lipophile Substanzen akkumulieren im Fettgewebe von Organismen. Um Schadstoffgehalte verschiedenartiger Gewebetypen zu vergleichen, dient deshalb nicht das Feuchtgewicht der Organe als Berechnungsgrundlage, sondern der extrahierte Lipidanteil. Diese Normalisierung führt nach Aguilar (1985) zu Speck/Organ-Verhältnissen (hier Leber, Muskel und Niere) der Schadstoffe von ca. 1. Der Autor berichtet von Werten zwischen 1.3-1.5 für DDT und 0.8-0.9 für Σ CB in unterschiedlichen Walarten. Ähnliche Zahlen werden von Duinker et al. (1989) für Σ CB, γ -HCH, α -HCH, HCB und DDE in Herz-, Nieren, Leber- und Muskelproben von u. a. Schweinswalen gefunden. In beiden Untersuchungen lagen die Schadstoffgehalte in Gehirnproben deutlich niedriger als im Speck.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen größere Unterschiede in Blut-, Gehirn-, Leber- und Speckproben eines Schweinswals auf (Tabelle 23, Abb. 46). In der Leber sind die Σ CB- und Pestizidgehalte 1.2 - 3.4-fach, im Gehirn 5.6 - 28.3-fach geringer als im Speck. Die Blutproben

besitzen höhere HCB- und DDD-Gehalte, niedrigere Σ CB- und DDE-Gehalte. Zu beachten sind die breiten Streuungen der Werte, die in Abb. 46 deutlich werden.

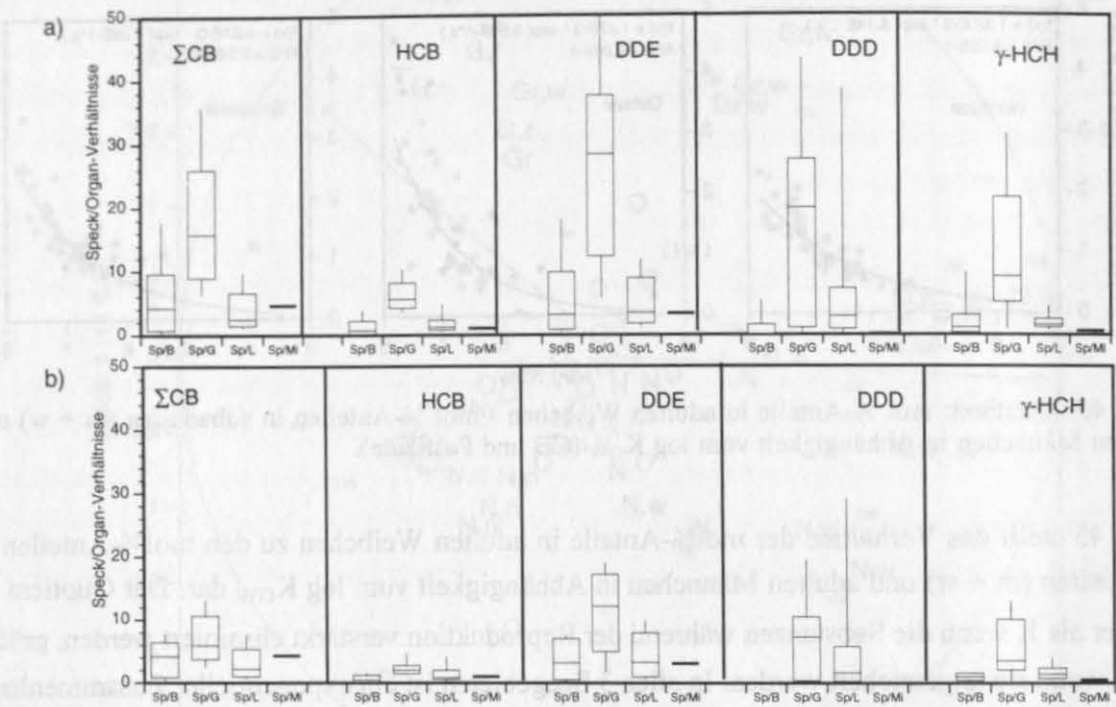


Abb. 46: Box-Plots (Erklärungen s. Kap. 2.6) der Speck/Blut-, Speck/Gehirn, Speck/Leber- und Speck/Muttermilch-Verhältnisse aus Schadstoffgehalten berechnet. Daten verschiedener Schweinswale der 3 Seegebiete. In Abb. a) dient die Σ Lipid (gesamte extrahierte Lipidmenge) und in b) die Σ Neutrallipid (Triglyceride und freie Fettsäuren) als Berechnungsgrundlage.

Tabelle 23: Mediane der Speck/Blut-, Speck/Gehirn-, Speck/Leber- und Speck/Muttermilch-Verhältnisse aus Schadstoffgehalten berechnet. Daten verschiedener Schweinswale der 3 Seegebiete. In a) dient die Σ Lipid (gesamte extrahierte Lipidmenge) und in b) die Σ Neutrallipid (Triglyceride und freie Fettsäuren) als Berechnungsgrundlage.

a) Gehalte auf Σ Lipid bezogen														
Pestiz	Speck/Blut				Speck/Gehirn				Speck/Leber				Speck/Milch	
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	Median	
Σ CB	9	4.2	0.4	20.9	19	15.8	2.9	43.8	19	2.4	0.4	18.0	1	4.6
HCB	8	0.7	0.1	4.3	18	5.6	2.9	24.0	18	1.2	0.3	10.4	1	1.0
DDE	9	3.1	0.4	20.7	19	28.3	4.3	64.8	19	3.4	0.5	13.2	1	3.3
DDD	6	0.0	0.0	5.3	8	19.8	0.0	47.2	10	2.8	0.0	69.4	1	0.1
γ -HCH	6	1.1	0.2	10.4	13	9.1	0.4	49.7	10	1.6	0.5	5.5	1	0.6

b) Gehalte auf Σ Neutrallipid bezogen														
	Speck/Blut				Speck/Gehirn				Speck/Leber				Speck/Milch	
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	Median	
Σ CB	7	4.2	0.3	8.1	19	5.9	0.9	16.5	19	2.2	0.3	15.8	1	4.3
HCB	7	0.4	0.0	1.6	19	2.0	0.0	9.6	19	0.8	0.0	9.1	1	1.0
DDE	7	3.1	0.0	7.4	19	12.1	0.0	25.0	19	3.3	0.0	12.9	1	3.1
DDD	5	0.0	0.0	0.1	8	7.3	0.0	22.3	10	2.1	0.0	61.9	1	0.1
γ -HCH	4	1.0	0.3	1.6	13	3.5	0.2	23.9	10	1.4	0.5	5.0	1	0.5

Kawai und Fukushima (1981) und Kawai et al. (1988) berichten, daß die DDT- und Σ CB-Gehalte in verschiedenen Organen von Streifendelphinen mit dem Anteil der Neutrallipide (Triglyceride und freie Fettsäuren) korrelieren und damit vor allem die extrem niedrigen Gehalte

im phospholipidreichen Gehirn zu erklären sind. In Gliedern der marinen Nahrungskette (Phytoplankton, Garnelen, Fisch) und in verschiedenen Geweben des Kabeljaus wurde ein Zusammenhang zwischen CB-Gehalten und Neutrallipidanteilen ebenfalls beobachtet (Delbeke et al., 1995, Petersen et al., 1995). In den Blut-, Gehirn-, Leber- und Speckextrakten der vorliegenden Arbeit sind die unterschiedlichen Lipidklassen mittels TLC-FID bestimmt worden. Die Schadstoffgehalte wurden auf pmol/g Neutrallipid umgerechnet und die Speck/Organ-Verhältnisse ermittelt. Es zeigt sich, daß die Mediane der Speck/Gehirn-Werte um ca. 60%, die Speck/Leber-Werte um ca. 20% verringert und die Speck/Blut-Verhältnisse unverändert sind (Tabelle 23). Die Streuung der Blut- und Gehirn-Daten hat zudem abgenommen (Abb. 46). Eine Beziehung der Schadstoffgehalte zwischen den Organen und Speck von 1:1 wird auch dann nicht erreicht, wenn man berücksichtigt, daß polare Lipide mit Hexan unvollständig extrahiert werden (ca. 20% Verlust).

Die Verteilung von organischen Schadstoffen in Säugern wird mit einem pharmakokinetischen Mehrkompartimentenmodell beschrieben. In diesem fungiert Blut als zentrales Transportkompartiment zwischen äußerer Umgebung und einer Reihe von peripheren Kompartimenten (Organe), die unabhängig voneinander sind. Im angenommenen "steady state" führt die Änderung der Gehalte in einem Kompartiment zu Änderungen in allen Kompartimenten (Moriarty, 1975, Matthews und Dedrick, 1984). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß eine weitgehende Proportionalität der Schadstoffgehalte in Speck, Leber und Gehirn vorhanden ist, die sich jedoch nicht, wie von Aguilar für Speck/Leberproben berichtet, in einem Verhältnis von 1:1 widerspiegelt. Die niedrigen Gehalte in Gehirnproben der Schweinswale können nur zum Teil mit dem geringeren Anteil an Neutrallipiden erklärt werden. Ein möglicher weiterer Grund wäre die Blut-Hirn-Schranke, die zu einem gewissen Grad den Durchlaß von Schadstoffen blockiert (Frank et al., 1973, Walker, 1975).

Die Schadstoffgehalte im Blut variieren stark, sie sind teilweise höher und teilweise niedriger als im Speck. Boon et al. (1994) erklären erhöhte Blutgehalte mit einer Adsorption an Nichtlipidbestandteile des Blutes wie z. B. unpolare Gruppen des Albumins. Bei der Analyse von Blutproben ist jedoch ein größerer Fehler in der Bestimmung der Lipidgehalte aufgrund des geringen Lipidanteils (0.04-1.8 %) zu berücksichtigen. Eine Korrelation zwischen mit Nahrung gefüllten Mägen, d. h. vor kurzem erfolgte Nahrungsaufnahme, und Schadstoffgehalten im Blut der Schweinswale konnte nicht festgestellt werden.

In zwei Schweinswalen weichen die Schadstoffgehalte der Leberproben von dem Speck/Leber-Gleichgewichtsverhältnis von 2.4 ab: Nr. 18281 (0.4) und 18682 (0.8). Aguilar und Borrell (1994b) berichten ähnliches von Leberproben des Streifendelphins im Mittelmeer. Die Autoren vermuten als Begründung eine Mobilisation der Fettreserven und eine dadurch bedingte Freisetzung von CB. Schweinswal Nr. 18281 wies einen schlechten Ernährungszustand, einher-

gehend mit einer geringen Speckdicke auf, 18682 einen mäßigen Ernährungszustand mit nicht auffällig verringerter Speckdicke (per. Mitteilung Siebert). Für die erhöhten Lebergehalte des Schweinswals 18281 könnte Fettmobilisation und eine dadurch bedingte Störung der Gleichgewichtsverteilung der Schadstoffgehalte eine mögliche Erklärung sein, in bezug auf Nr. 18682 ist dies nicht eindeutig.

In der vorliegenden Arbeit wurden größtenteils identische CB-Muster in den verschiedenen Organen eines Schweinswals gefunden. Dies steht im Gegensatz zu z. B. Berichten über die verstärkte Akkumulation niedrigchlorierter CB in Gehirnproben von Walen (Tanabe et al., 1988) oder über unterschiedliche Muster in Speck, Leber, Milz und Lymphknoten von Seehunden (Staats de Yane's, 1996). Die Ergebnisse unterstützen hingegen die Wirksamkeit des pharmakokinetischen Modells der Gleichgewichtsverteilung innerhalb eines Tieres. Duinker et al. (1989) konnten dies erstmals in Organen unterschiedlicher Walarten beobachten, Boon et al. (1994) in Organen eines Schweinswals und von Seehunden.

Eine Störung des Gleichgewichts stellt die Laktation dar. Wie anhand des Schweinswals 18552 gezeigt werden konnte, sind z. B. die Molprozentanteile hochchlorierter CB im Speck erhöht, in Blut und Muttermilch erniedrigt. Leber und Gehirn nehmen eine Mittelstellung ein.

Eine Erklärung der teilweise erhöhten Molprozentanteile von CB 52, 95, 92, 90/101 und 118 in einigen Blutproben (Nr. 18494, 18247, 18744) wäre die Aufnahme von Nahrung und die dadurch bedingte erhöhte Zufuhr niedrigchlorierter CB. Informationen über die Mageninhalte der Wale bestätigen dies nicht eindeutig.

Die Pestizidmuster weisen im Gegensatz zu den CB starke Schwankungen auf. So ist α -HCH aufgrund seiner niedrigen Lipophilie verstärkt in Gehirnproben nachweisbar (Duinker et al., 1989). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen dies klar für die grönländischen Schweinswale. In den Nord- und Ostsee-Walen streuen die Molprozentanteile stark. Teilweise sind die höchsten Anteile im Blut zu finden, teilweise im Gehirn. In einigen Proben lagen die α -HCH-Werte unter der Nachweisgrenze. Die geringere Lipophilie und Bioakkumulationsfähigkeit der Pestizide führt insgesamt zu größeren Variabilitäten in den Mustern der Organe.

Aus den Ergebnissen dieses Kapitels läßt sich schließen, daß die Schadstoffgehalte und -zusammensetzungen in Speckproben eines Wales die Belastung des gesamten Tieres am genauesten beschreiben und in einem Monitoring organischer Schadstoffe in Walen analysiert werden müßten. Hierfür sprechen mehrere Gründe:

- Im Speck eines Wales sind ca. 90 % der gesamten Schadstoffbelastung eines Tieres enthalten (Tanabe et al., 1981b).
- Im Speck sind die Schadstoffe im allgemeinen verstärkt angereichert: Im Gegensatz zu Literaturberichten gleichen sich die Gehalte in verschiedenen Organen trotz des Bezuges auf den Lipidgehalt nicht an. Hinzu kommt, daß die Gehalte im Blut stark streuen. Demzufolge

kann nicht problemlos von Schadstoffgehalten in Organproben auf Gehalte im Speck geschlossen werden.

- Die CB-Zusammensetzungen sind in verschiedenen Organen nahezu identisch (Ausnahme laktierende Weibchen). Die Pestizidmuster variieren stärker. Berücksichtigt man wiederum, daß ca. 90 % der Schadstoffe im Speck enthalten sind können die CB- und Pestizidzusammensetzungen im Speck als weitgehend repräsentativ angesehen werden.

Der regionale Vergleich (Kap. 4.2) und der Vergleich innerhalb eines Seegebietes (Kap. 4.3) der Schadstoffdaten wurde in der vorliegenden Arbeit deshalb anhand der Speckproben durchgeführt.

4.5 Metabolismus von Chlorbiphenylen

4.5.1 Allgemeines und metabolische Gruppen

Fische und wirbellose marine Tiere (z. B. Muscheln) scheiden apolare Stoffe wie Chlorbiphenyle über die Gleichgewichtsverteilung zwischen körpereigenen Lipiden, Blut und umgebendes Wasser aus (Hamelink et al., 1971). Dieser Mechanismus, der den Austausch zwischen Blut und Wasser über die Kiemen beinhaltet, ist sehr viel bedeutender als die Exkretion über den Metabolismus der Substanzen (Bruggeman et al., 1981). Für marine Säuger trifft dieses aufgrund des fehlenden Kontakts zwischen Körperlipiden und umgebendem Wasser nicht zu. Sie reichern die lipophilen CB in ihrem Fettgewebe an. Der Metabolismus, d. h. die Überführung in hydrophilere, ausscheidbare Substanzen, stellt einen wichtigen Weg der Elimination dar (Sipes und Schnellmann, 1987). Wie in Kap. 1.2 beschrieben, stellen die CYP1A (MC-Typ) und CYP2B (PB-Typ) Isoenzyme des P450 Monooxygenasesystems die für den Abbau verantwortlichen Enzyme dar.

In Robben (*Pinnepedia*) konnte sowohl die Aktivität der MC-Typ- als auch der PB-Typ-Enzyme nachgewiesen werden. Dies wird in der Literatur übereinstimmend beschrieben (z.B. Tanabe et al., 1988, Boon et al., 1989, Murk et al., 1994, Goksøyr, 1995). Ebenso wird von dem Vorhandensein des MC-Typs in Walen (*Cetacea*) berichtet (z. B. Tanabe et al., 1988, Watanabe et al., 1989, Norstrom et al., 1992). Ob diese Säugergruppe auch CYP2B-Aktivität (PB-Typ) zeigt, wird hingegen uneinheitlich beantwortet. Einerseits wird eine abwesende oder sehr geringe Kapazität des PB-Typ-Metabolismus bei Walen beschrieben (Tanabe et al., 1989, Tanabe und Tatsukawa, 1991, Watanabe et al., 1989), andererseits Hinweise auf diese Art des Metabolismus gegeben (Duinker et al., 1989, Boon et al. 1994, Wells und Echarri, 1992, Bruhn et al., 1995, Reijnders und de Ruiter-Dijkman, 1995). In welcher Form die Fähigkeit zum CB-Metabolismus bei Schweinswalen ausgeprägt ist, soll im folgenden an Tieren der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern untersucht werden. Zum Vergleich werden CB-Daten von 8 Seehunden (*Phoca vitulina*) aus der Nordsee diesbezüglich ausgewertet.

Da die Nahrung für marine Säuger die einzige Aufnahmequelle chlorierter Biphenyle darstellt, kann durch einen CB-Muster-Vergleich zwischen Nahrung und Säuger auf die Biotransformationskapazität letzterer geschlossen werden. Zur Darstellung der CB-Muster erfolgt hier die Normalisierung der Daten durch die Division der Einzelkongener-Gehalte durch den Gehalt eines Referenzkongeners (im Gegensatz zur mol%-Darstellung, bei der mit Hilfe der \sum CB-Werte normalisiert wird). Als Bezugskongener wird allgemein CB 153 gewählt ($X/153 = [CB\ X]/[CB\ 153]$), da dieses CB aufgrund seiner Molekülstruktur (s. Tabelle 24) als nicht oder nur sehr schwer metabolisierbar gilt (Boon et al., 1992a, 1994). Zudem ist CB 153 gut analysierbar und das dominante CB in den Chromatogrammen. Verringerte X/153-Werte in den Säugern im Vergleich zu den X/153 der Nahrung oder - anders ausgedrückt - Beträge < 1 des Quotienten $(X/153)_{\text{Säuger}}/(X/153)_{\text{Nahrung}}$ (relative Verhältnisse, RV) weisen auf den metabolischen Abbau des betrachteten Kongeners hin (Boon et al., 1987).

Der Metabolismus der CB durch die CYP1A und CYP2B Enzyme hängt von strukturellen Kriterien ab. Substrate der CYP1A-Enzyme müssen vicinale Wasserstoffatome (vic. H) in ortho-meta (o,m) Position aufweisen, Substrate der CYP2B Enzyme vic. H in meta-para (m,p) Position. Die Anzahl der ortho-Chloratome (o-Cl) nimmt ebenfalls Einfluß auf die Biotransformation: CYP1A-Enzyme zeigen eine hohe Affinität für planare Moleküle, CYP2B für globuläre Moleküle (Lewis et al., 1986). Auf diesem Struktur-Aktivitäts-Prinzip basierend, können die CB in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden (Boon et al., 1994, Kannan et al., 1995, Tanabe et al., 1988). In der vorliegenden Arbeit wird mit einer Einteilung in 5 Gruppen (3 Haupt- und 2 Untergruppen) gearbeitet (Tabelle 24):

- Gruppe I: Kongenere ohne vic. H. Diese CB werden als persistent angesehen.
- Gruppe II: Kongener mit vic. H in m,p Position. Substrate der CYP2B-Enzyme
 - IIA: 0-2 o-Cl
 - IIB: 3-4 o-Cl
- Gruppe III: Kongenere mit vic. H in o,m Position. Substrate der CYP1A-Enzyme.
 - IIIA: 0-1 o-Cl
 - IIIB: 2-4 o-Cl

Verschiedene Kongenere besitzen sowohl o,m als auch m,p vic. H. Diese werden wie folgt eingeteilt: CB 97, 110 und 126 (2 o-Cl) besitzen $RV < 1$. Aufgrund ihrer Struktur gehören sie entweder zur Gruppe IIA oder IIIB. In der Literatur wird übereinstimmend beschrieben, daß Wale CB mit o,m vic. H und 2-4 o-Cl (IIIB) nicht metabolisieren können (s. u.). Deshalb werden diese 3 CB in Gruppe IIB beschrieben. CB 70 (1 o-Cl) zeigt RV-Werte deutlich < 1 , d. h. es wird ebenfalls metabolisiert. Nach den oben aufgeführten Kriterien kann es Gruppe IIA und IIIA zugeordnet werden, letztere wird gewählt. CB 91 und CB 132 (3 o-Cl) sollten nach Literaturberichten nicht

abbaubar sein, gehören dementsprechend zu Gruppe IIB oder IIIB. Diese Kongenere werden in Gruppe IIB eingeteilt.

Tabelle 24: Einteilung der CB in 5 Metabolismus-Gruppen (Induktionstyp: PB - Phenobarbitaltyp, schw. PB- schwacher Phenobarbitaltyp, MC - Methylcholanthrentyp, M - gemischte Induktion), CB 77 und 126 sind in den metabolischen Steigungen und Box-Plots nicht enthalten.

CB-Nr.	Cl-Substitutions- muster	Induktions- typ	Anzahl vic. H-Paare meta-para	ortho-meta	Anzahl ortho-Cl	Metabolismus- Gruppe
153	2,2',4,4',5,5'	PB	-	-	2	I
178	2,2',3,3',5,5',6		-	-	3	
180	2,2',3,4,4',5,5'	PB	-	-	2	
183	2,2',3,4,4',5',6	PB	-	-	3	
187	2,2',3,4',5,5',6	schw. PB	-	-	3	
193	2,3,3',4',5,5',6		-	-	2	
194	2,2',3,3',4,4',5,5'	PB	-	-	2	
199	2,2',3,3',4,5,5',6'		-	-	3	
201	2,2',3,3',4,5',6,6'		-	-	4	
202	2,2',3,3',5,5',6,6'		-	-	4	
52	2,2',5,5'	schw. PB	2	-	2	IIa
92	2,2',3,5,5'		1	-	2	
97	2,2',3',4,5		1	1	2	
101	2,2',4,5,5'	PB	1	-	2	
110	2,3,3',4',6		1	1	2	
129	2,2',3,3',4,5		1	1	2	
141	2,2',3,4,5,5'		1	-	2	
91	2,2',3,4',6		1	1	3	IIb
95	2,2',3,5',6		2	-	3	
132	2,2',3,3',4,6'		1	1	3	
136	2,2',3,3',6,6'		2	-	4	
149	2,2',3,4',5',6		1	-	3	
151	2,2',3,5,5',6	schw. PB	1	-	3	
174	2,2',3,3',4,5,6'		1	-	3	
179	2,2',3,3',5,6,6'		1	-	4	IIIa
66	2,3',4,4'		-	2	1	
70	2,3',4',5		1	1	1	
74	2,4,4',5		-	2	1	
77	3,3',4,4'	MC	-	2	0	
105	2,3,3',4,4'	MC	-	2	1	
107	2,3,3',4',5		-	1	1	
118	2,3',4,4',5	M	-	1	1	
126	3,3',4,4',5	MC	-	1	0	
156	2,3,3',4,4',5	M	-	1	1	IIIb
99	2,2',4,4',5	PB	-	1	2	
128	2,2',3,3',4,4'	M	-	2	2	
138	2,2',3,4,4',5'	M	-	1	2	
170	2,2',3,3',4,4',5	M	-	1	2	
171	2,2',3,3',4,4',6		-	1	3	
177	2,2',3,3',4',5,6	schw. PB	-	1	3	

Aus dem Hauptnahrungsspektrum der Schweinswale (s. Kap. 1.4) wurden für den CB-Muster-Vergleich folgende Vertreter ausgewählt: Für die Ostsee Hering aufgrund seines hohen Fettgehaltes und für die Nordsee Kabeljauleberöl (Standardreferenzmaterial CRM 349), welches in der Literatur häufig für die Untersuchung des CB-Metabolismus in marinen Säugern verwendet

wird. Dadurch wird der direkte Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit anderen Studien ermöglicht. Als Referenznahrung der grönländischen Schweinswale wurden Mageninhaltsproben analysiert.

Für die Auswahl der hier zu untersuchenden Schweinswalproben galten folgende Kriterien: Es sollte ein umfangreicher Datensatz ausgewertet werden, in dem die Änderungen des CB-Musters (im Vergleich zur Nahrung) möglichst ausschließlich auf Metabolismus zurückführen sind. In Kapitel 4.4 wird gezeigt, daß sich die CB-Zusammensetzungen in Blut, Gehirn, Leber und Speck eines Wales im allgemeinen nicht voneinander unterscheiden (Ausnahme: laktierende Weibchen, s. Kap. 3.3.2 und 4.4). Jedes Gewebe kann deshalb prinzipiell für den Vergleich Schweinswal-Fisch herangezogen werden. Aufgrund des größeren Probenumfangs wurden die Speckproben für die folgenden Betrachtungen ausgewählt. Proben adulter weiblicher und neonater Schweinswale mußten ausgeschlossen werden, da hier aufgrund der Abgabe bzw. Aufnahme von Muttermilch andere Einflüsse auf die CB-Zusammensetzungen wirksam werden (s. Kap. 4.3). Die Untersuchungen zum CB-Metabolismus werden dementsprechend im folgenden anhand von Speckproben subadulter und adulter männlicher Schweinswale der Nordsee ($n = 12$), der Ostsee ($n = 19$) und aus grönländischen Gewässern ($n = 6$) durchgeführt. Bei den Seehunden konnte diese Auswahl aufgrund der geringen Probenzahl nicht beibehalten werden. Da bei dieser Säugergruppe die Fähigkeit zum Metabolismus stark ausgeprägt ist, d. h. die $RV \ll 1$ sind, werden die Ergebnisse durch die zwei adulten Weibchen nur gering beeinflusst.

4.5.2 Metabolische Steigungen und Box-Plots

Zur graphischen Analyse des CB-Metabolismus werden "**metabolische Steigungen**" (Kannan et al., 1995) verwendet (Abb. 47). In diesen Abbildungen werden für jede der definierten 5 metabolischen Gruppen (s. Tabelle 24) die $X/153$ Verhältnisse der Nahrung (s. Anhang, Tabelle A8) gegen die $X/153$ Verhältnisse der Schweinswale bzw. Seehunde (Mediane) aufgetragen. In allen Abbildungen können annähernd lineare Beziehungen zwischen $(X/153)_{\text{Nahrung}}$ und $(X/153)_{\text{Säuger}}$ festgestellt werden. Die Steigungen der linearen Regressionen sind den Einzelplots beigegefügt. Sie sind gleich 1, wenn kein Unterschied zwischen $(X/153)_{\text{Nahrung}}$ und $(X/153)_{\text{Säuger}}$ besteht, < 1 bei verringerten $(X/153)_{\text{Säuger}}$. Beträge < 1 weisen auf Metabolismus hin (Kannan et al., 1995, Bruhn et al., 1995). Die in den Einzelplots enthaltenen Rechtecke verdeutlichen diese verringerten Steigungen graphisch durch Abweichungen der Regressionsgeraden von der Diagonalen, die die Steigung 1 besitzt. Im folgenden werden die Plots der metabolischen Gruppen im einzelnen beschrieben.

Gruppe I: Gruppe I umfaßt aufgrund fehlender vic. H als persistent geltende Kongenere.

Steigungen von ca. 1 werden aufgrund der Persistenz der CB erwartet, wie sie in den Plots a, b und d zu sehen sind. Der Wert in Plot d (1.35) weicht von dem erwarteten Wert ab. Steigungen

> 1 können daraufhin weisen, daß die CB-Zusammensetzung der ausgewählten Referenznahrung nicht 100%ig repräsentativ für das gesamte Nahrungsspektrum der Wale ist. Das bedeutet, daß möglicherweise nicht alle CB-Quellen der Schweinswale durch die Referenznahrung erfaßt werden.

Gruppe	I	IIA	IIB	IIIA	IIIB
vicinale H-Atome	-	m,p	m,p	o,m	o,m
ortho Cl-Atome	2-4	0-2	3-4	0-1	2-3

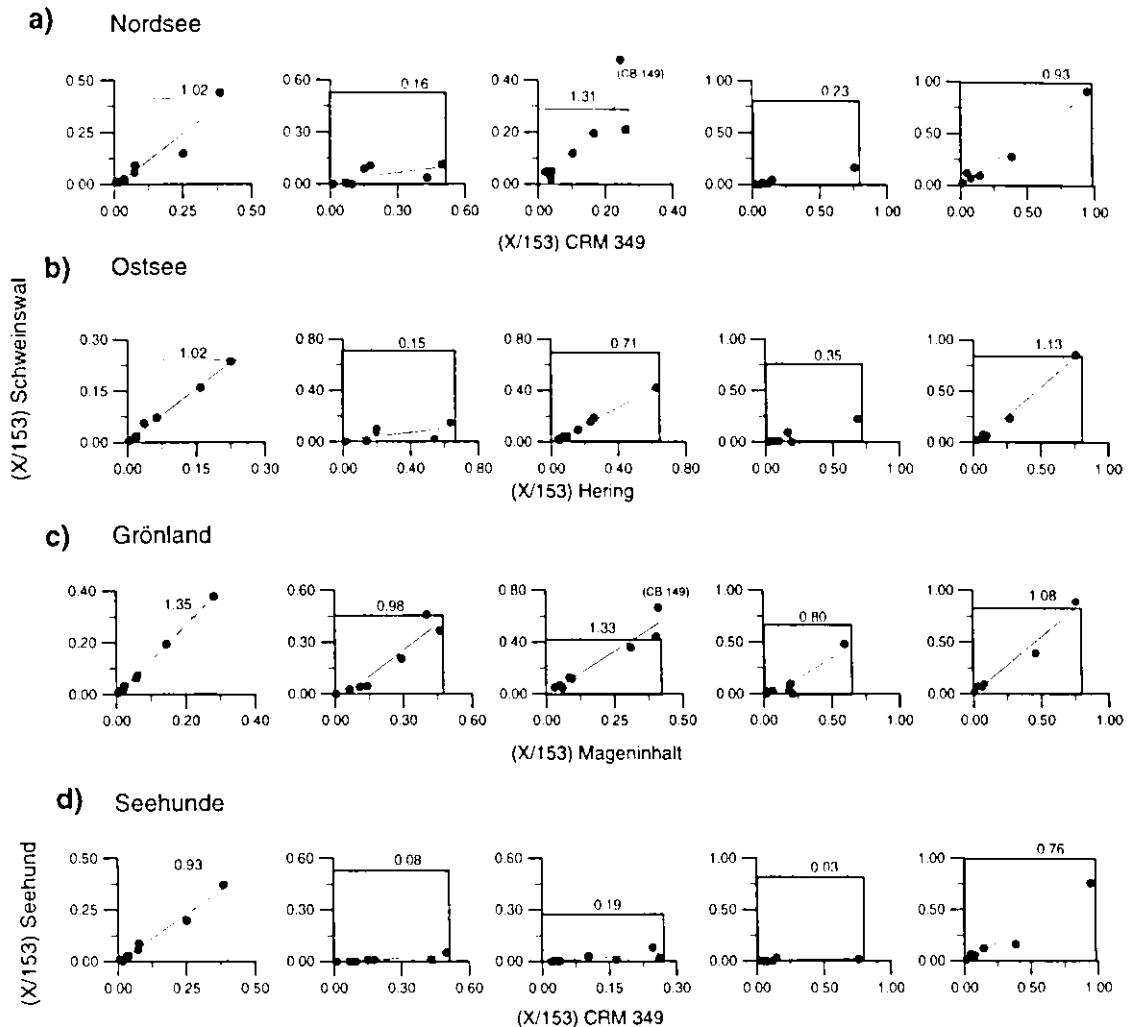


Abb. 47: Metabolische Steigungen: X/153 Verhältnisse im Schweinswal (a-c) und Seehund (d) gegen X/153 der Nahrung (Mediane). Einteilung in 5 Metabolismus-Gruppen. Rechtecke symbolisieren die Steigung 1, d. h. kein Metabolismus. Beträge der Steigungen sind den Abb. beigelegt.

Gruppe II: Diese Gruppe beinhaltet CB mit vic. H in m,p Position und 0-2 o-Cl (IIA) und 3-4 o-Cl (IIB). CYP2B Enzyme katalysieren den Metabolismus.

IIA: In Plot a, b und d sind die Steigungen deutlich < 1. Für die Nord- und Ostsee betragen sie 0.16 und 0.15, für die Seehunde 0.08. Die metabolische Steigung der Grönland-Schweinswale ist mit 0.98 deutlich größer als in den übrigen Abbildungen dieser Gruppe. Aus den Plots läßt sich

folgendes schließen: Schweinswale der Nord- und Ostsee sowie Seehunde können Kongenere mit m,p vic. H und 0-2 o-Cl metabolisieren. Die Biotransformationskapazität der Seehunde ist größer als die der Schweinswale (Nord- und Ostsee). Grönländische Schweinswale scheinen CB dieser Gruppe nicht metabolisieren zu können

IIB: Die Steigungen dieser Gruppe lassen sich nicht einheitlich beschreiben. Die Plots der Nordsee- und Grönland-Wale besitzen Steigungen > 1 . Ursache hierfür sind hauptsächlich die CB 149/CB 153 Verhältnisse. Dies wirft wie in Gruppe I die Frage auf, in welchem Umfang die ausgewählte Nahrung das gesamte Nahrungsspektrum der Wale repräsentiert. Der Ostsee-Plot besitzt eine Steigung von 0.71, die Seehund-Plots von 0.19. Aufgrund der metabolischen Steigungen kann man sagen, daß Seehunde CB dieser Gruppe sehr gut metabolisieren können, Schweinswale der Ostsee in gewissem Umfang und Nordsee- und Grönland-Wale nicht.

Gruppe III: Kongenere mit vic. H in o,m Position und 0-1 o-Cl (IIIA) oder 2-4 o-Cl (IIIB). Nach dem Struktur-Aktivitäts-Prinzip werden diese Kongenere unter der Katalyse von CYP1A Enzymen abgebaut.

IIIA: Alle Plots besitzen Steigungen < 1 , die in der Reihe Seehunde (0.03) $<$ Ostsee- und Nordsee-Schweinswale (0.35 und 0.23) $<$ Grönland-Schweinswale (0.8) deutlich ansteigen. Demnach werden CB mit 0-1 o-Cl von Seehunden fast vollständig, von Ost- und Nordsee-Schweinswalen gut und von den grönländischen Tieren in gewissem Umfang abgebaut.

IIIB: Die Anzahl der Chlor-substituierten ortho Positionen beeinflusst die metabolische Aktivität der Meeressäuger. Die Schweinswal-Plots besitzen Steigungen um 1, die Seehund-Plots zeigen etwas geringere Steigungen (0.76). Die Abbildungen weisen auf Metabolismus in der Gruppe der Seehunde hin.

Zusammenfassend lassen sich die wichtigsten Ergebnisse der metabolischen Steigungen folgendermaßen formulieren:

- Schweinswale der Nord- und Ostsee sowie Seehunde zeigen eindeutig CYP2B-Enzymaktivität: CB mit m,p H und 0-2 o-Cl können abgebaut werden. Dies gilt ebenfalls im Schweinswal der Ostsee in geringem Umfang und in Seehunden sehr gut für CB mit m,p H. und 3-4 o-Cl. Bei grönländischen Tieren ist die CYP2B-Aktivität in den metabolischen Steigungen nicht zu erkennen.
- Alle untersuchten Schweinswale zeigen CYP1A-Aktivität: CB mit o,m H und 0-1 o-Cl sind metabolisierbar. Die Fähigkeit ist in den Nord- und Ostsee-Tieren stärker als in den Grönland-Tieren ausgeprägt. Seehunde können diese CB (o,m H und 0-1 o-Cl) ebenfalls abbauen, zusätzlich aber auch CB mit o,m H und 2-4 o-Cl.

In Untersuchungen zum CB-Metabolismus in 3 subadulten Schweinswalen der Ostsee (Bruhn et al., 1995) wurde aus den metabolischen Steigungen geschlossen, daß alle CB einer Gruppe mit der gleichen Effektivität abgebaut werden. Die umfassenderen Untersuchungen dieser Arbeit können dies nicht bestätigen: In den metabolischen Steigungen ist zu erkennen, daß die Werte um die errechneten Regressionsgeraden streuen, d.h. nicht alle CB einer Gruppe werden mit der gleichen Effektivität metabolisiert. Trotz gleicher Strukturmerkmale kommt es zu Unterschieden in den Gruppen, die anhand dieser Abbildungsart nicht eingehend untersucht werden können.

Um das Verhalten individueller CB innerhalb einer Metabolismus-Gruppe zu betrachten, wurde deshalb eine zweite Abbildungsart gewählt: die logarithmische Darstellung der RV ($RV: (X/153)_{\text{Säuger}}/(X/153)_{\text{Nahrung}}$) in Form von **Box-Plots** (Abb. 48) (Boon et al., im Druck). Wie bei den metabolischen Steigungen weisen Werte < 1 auf Metabolismus hin, da in diesem Fall das Verhältnis $(X/153)_{\text{Säuger}}$ im Vergleich zum $(X/153)_{\text{Nahrung}}$ verringert ist. Die Einteilung der metabolischen Gruppen ist in Abb. 48 beibehalten. Zur Verdeutlichung der Gruppengrenzen sind die Flächen abwechselnd grau und weiß unterlegt.

Nachfolgend sollen die metabolischen Gruppen wiederum einzeln beschrieben werden, zur besseren Übersicht sind die strukturellen Kriterien nochmals aufgeführt.

Gruppe I: Kongenere ohne vic. H. Diese CB werden als persistent angesehen.

Die Verwendung der RV verdeutlicht allgemein besser das Verhalten von CB mit geringen X/153 Werten (z.B. CB 202), die in metabolischen Steigungen in der Nähe des Nullpunktes liegen. Durch die Bildung des Quotienten erhält man Werte um 1. In Abb. a-c streuen die Mediane der RV insgesamt um 1. Die Persistenz der CB wird damit unterstützt. Dieses trifft für 8 der 9 untersuchten CB in den Seehundproben ebenfalls zu (d). CB 201 zeigt hingegen eindeutig erniedrigte Werte.

Gruppe II: CB mit vic. H in m, p Position und 0-2 o-Cl (IIA) und 3-4 o-Cl (IIB), Substrate der CYP2B-Enzyme.

IIA: In den Box-Plots der Schweinswale sind Unterschiede in der Metabolisierbarkeit individueller CB zu erkennen. In den Nordsee-Tieren können CB 52 und 92 nicht als abbaubar eingestuft werden, da sich die Mediane nicht deutlich von denen aus Gruppe I unterscheiden. CB 101, 110 und 141 werden dagegen gut abgebaut, CB 97 und 129 fast vollständig. Es ist zu beachten, daß CB 97 in allen Säugerproben der Nord- und Ostsee unter der Nachweisgrenze lag, so daß die Streuung der Box-Plots keiner "echten" Streuung entspricht (die X/153 der Säuger sind mit Hilfe der NWG und den jeweiligen CB 153 Gehalten berechnet worden). Dieses CB wurde in die Auswertung mit aufgenommen, um die schwächere Biotransformationskapazität der Grönland-Wale zu unterstreichen.

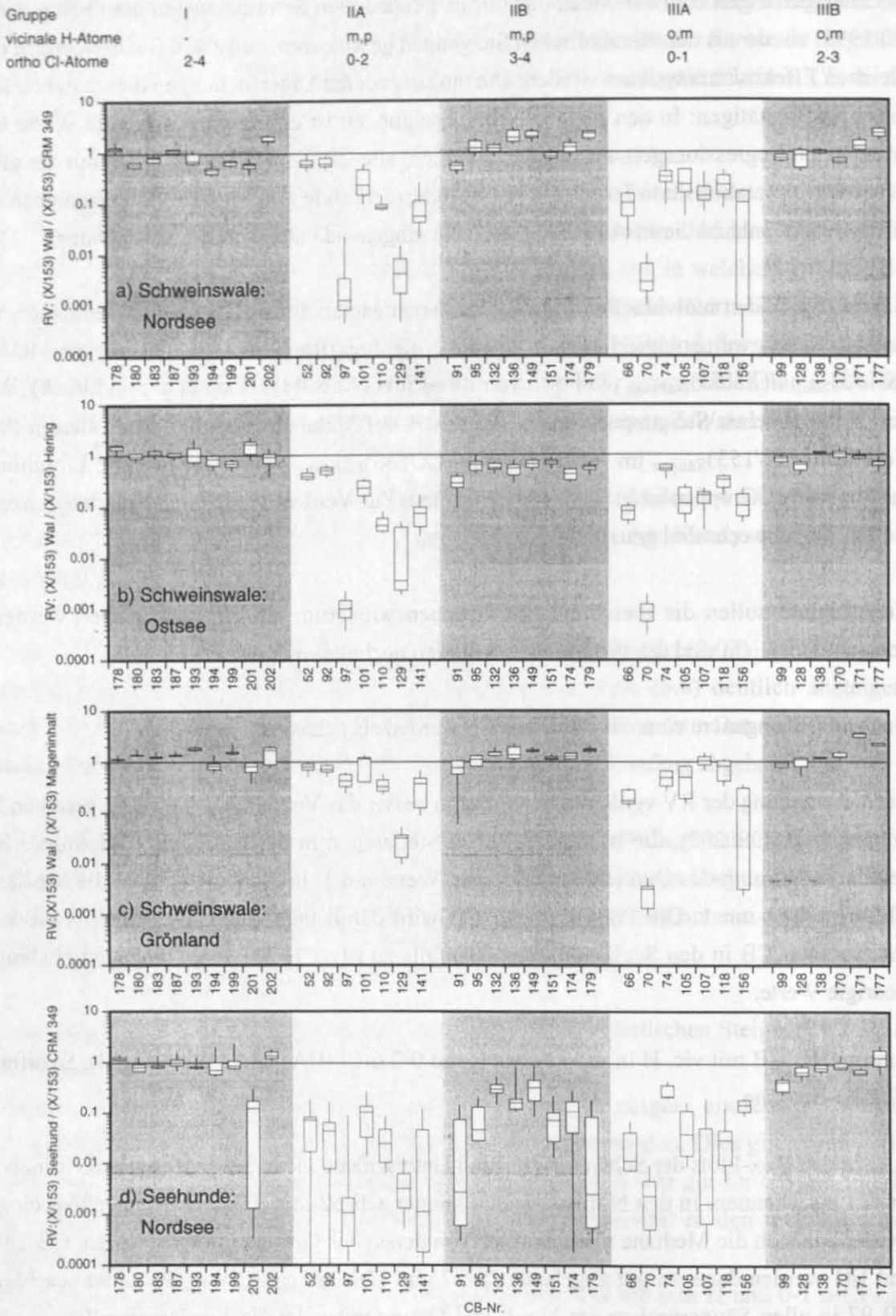


Abb. 48: Box-Plots (Erklärungen s. Kap. 2.6) der relativen Verhältnisse RV: (X/153) Schweinswal oder Seehund / (X/153) Nahrung. Aufteilung der CB in 5 Metabolismus-Gruppen (einzelne Gruppen durch weiße und graue Flächen hervorgehoben), Vergleichsnahrung: Nordsee: CRM 349 (Kabeljauleberöl), Ostsee: Hering, Grönland: Mageninhalt.

In den Ostsee-Schweinswalen ist das besondere Verhalten von CB 52 und 92 ebenfalls zu erkennen, sie können hier aber als metabolisierbar bezeichnet werden. In Walen aus grönländischen Gewässern gehört neben CB 52 und 92 auch CB 101 zu den schlechter abbaubaren Kongeneren.

Die Aussage der metabolischen Steigungen wird insoweit bestätigt, als die Nordsee- und Ostsee-Säuger CYP2B-Aktivität zeigen. Aufgrund der Box-Plots kann dies auf die grönländischen Tiere erweitert werden.

IIB: Die RV-Werte der Nordsee- und Grönland-Schweinswale liegen um 1 und können aufgrund eines Vergleiches mit Gruppe I als nicht metabolisierbar klassifiziert werden (Ausnahme CB 91 in der Nordsee). Anders verhalten sich die Ostsee RV-Werte. Diese liegen alle um 0.6 (Ausnahme CB 91: 0.4), was auf Metabolismus schließen läßt. In den Seehundproben steigen die RV-Werte in folgender Reihe an 91, 179 < 95, 151, 174 < < 132, 136, 129.

In dieser Gruppe wird bei Schweinswalen ein weitgehend einheitliches Verhalten der CB beobachtet. Dies bestätigt die Ergebnisse der metabolischen Steigungen. Seehunde können die Kongenere der Gruppe mit unterschiedlicher Effektivität metabolisieren.

Gruppe III: Kongenere mit vic. H in o,m Position und 0-1 o-Cl (IIIA) oder 2-4 o-Cl (IIB).

IIIA: CB 70 hat in allen Plots den kleinsten Median. Die Streuung ist wie bei CB 97 aufgrund eingesetzter Nachweisgrenzen keine echte Streuung. CB 70 wurde in die Auswertung mit aufgenommen, um die extrem gute Abbaubarkeit zu demonstrieren. CB 74 besitzt in den Nord- und Ostsee-Plots (a, b und d) die höchsten RV-Werte, in den grönländischen Schweinswalen sind es CB 107 und 118 (ungefähr 1).

Die Aussage, daß CYP1A-Aktivität in allen Säugern besteht, wird durch die Box-Plots bekräftigt. Unterschiede individueller CB in bezug auf den Metabolismus sind aber zu erkennen.

IIB: Die RV-Werte von CB 99, 138, 170, 171 und 177 in den Schweinswalen liegen nahe 1. Der Vergleich mit Gruppe I schließt Metabolismus aus. Nicht eindeutig interpretierbar ist das Verhalten von CB 128. Ob dieses CB metabolisierbar ist oder nicht, kann mit dieser Abbildung nicht geklärt werden. Die Seehund-Box-Plots besitzen Median < 1 (Ausnahme CB 177 in d). Ein Vergleich mit der Gruppe I ergibt, daß nur CB 99 als metabolisierbar eingestuft werden kann. Damit wird die Aussage der metabolischen Steigungen, daß Seehunde CB dieser Gruppe möglicherweise abbauen können, eingeschränkt.

Die Box-Plots verdeutlichen, daß innerhalb einer Metabolismus-Gruppe CB mit unterschiedlicher Effektivität abgebaut werden. So müssen in den Nordsee-Schweinswalen z. B. CB 52 und 92 im

Gegensatz zu den übrigen CB derselben Gruppe als nicht metabolisierbar eingestuft werden. Andererseits konnte durch diese Darstellungsmethode CYP2B-Aktivität in grönländischen Schweinswalen aufgezeigt werden.

4.5.3 Konzentrationsabhängiger CB-Metabolismus

Einerseits kann die vermehrte Induktion von Cytochrom P450-Enzymen durch höhere Schadstoffbelastung zu einer steigenden Abbaurate der CB führen (Duinker et al., 1989, Corsolini et al., 1995, Tanabe und Tatsakuwa, 1991). Andererseits ist es möglich, daß sich im Falle hungernder Tiere durch konstante Metabolisierungsrate der Schadstoffe ohne CB-Aufnahme durch die Nahrung die RV-Werte verringern. Diese Tiere können aufgrund von Depotfettmobilisation höhere CB-Gehalte besitzen (Aguilar, 1987).

Um zu überprüfen, ob die CB-Gehalte einen Einfluß auf die Muster haben, sind die RV-Werte gegen die CB 153-Gehalte der Schweinswale graphisch aufgetragen worden (Abb. 49).

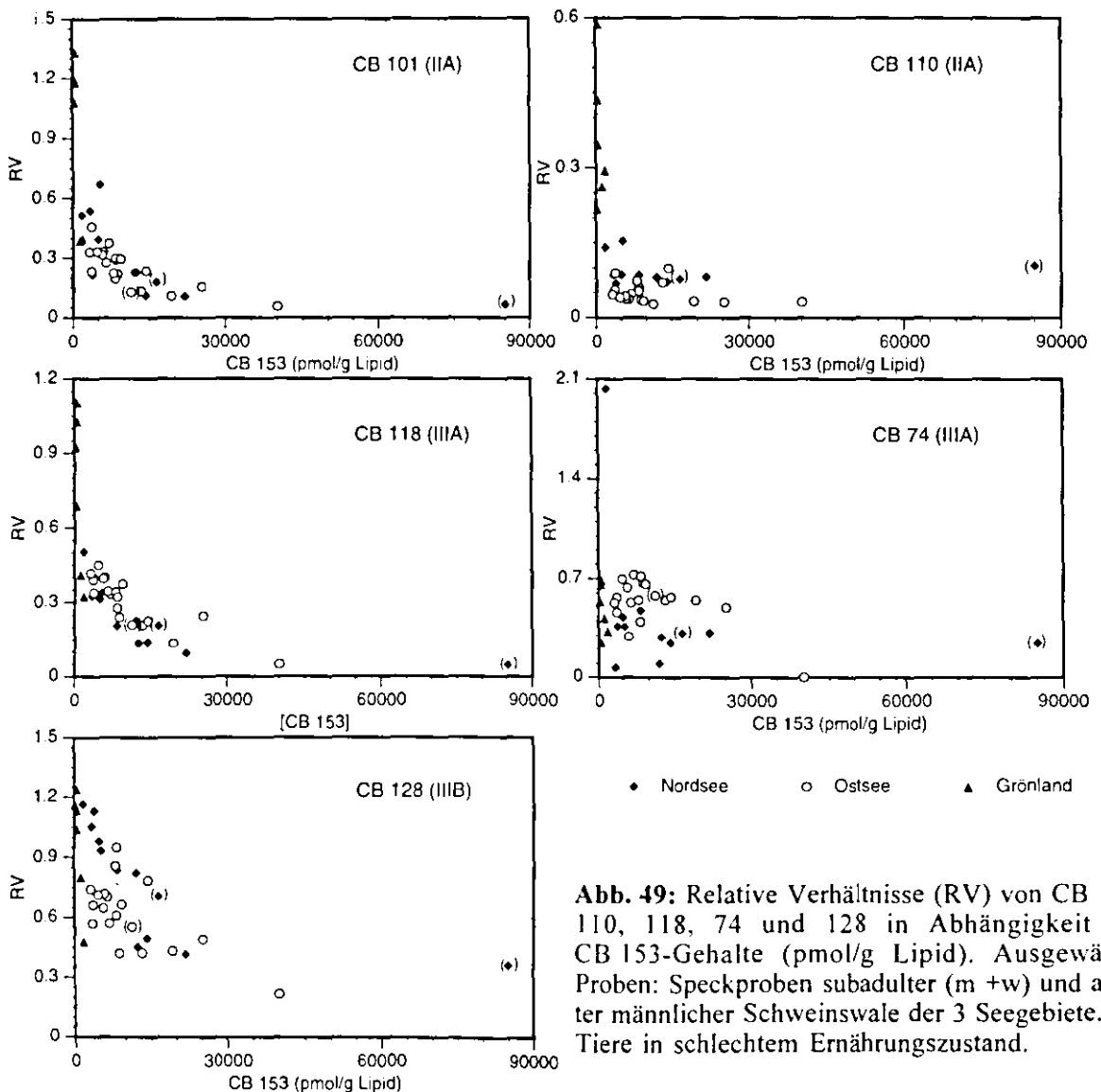


Abb. 49: Relative Verhältnisse (RV) von CB 101, 110, 118, 74 und 128 in Abhängigkeit der CB 153-Gehalte (pmol/g Lipid). Ausgewählte Proben: Speckproben subadulter (m + w) und adulter männlicher Schweinswale der 3 Seegebiete. (*) - Tiere in schlechtem Ernährungszustand.

Aus Gruppe IIA und IIIA sind jeweils 2 CB mit einem möglichst großen Datensatz ausgewählt worden (CB 101 und 110, 118 und 74), die in allen Seegebieten abgebaut werden können. Zusätzlich wurde CB 128 auf diese Weise dargestellt, um dessen Metabolismus zu klären. Eine mögliche Beeinflussung des CB-Musters durch Abmagerung des Wales wird in Abb. 49 durch besondere Kennzeichnung der Tiere mit schlechtem Ernährungszustand sichtbar. Der Ernährungszustand der Schweinswale wird anhand der Speckdicke und des Zustandes des Muskelfleisches mit gut, mäßig und schlecht beurteilt (Siebert, pers. Mitteilung).

Die RV-Werte von CB 101 und 118 zeigen eine exponentielle Abnahme mit steigendem CB 153-Gehalt. In den Ost- und Nordsee-Walen sind alle RV-Werte < 1 . Bei niedrigen CB-Gehalten der Grönlandtiere ist keine metabolische Aktivität zu erkennen (300- 520 pmol/g Lipid).

Die RV-Werte von CB 128 sinken ebenfalls mit steigendem CB-Gehalt, jedoch insbesondere die der Ostsee-Wale weniger deutlich als bei CB 101 und 118. Bei niedrigem CB 153-Gehalt ist in den Nordsee- und Grönland-Schweinswalen keine Biotransformation wirksam.

CB 110 und 74 besitzen generell Werte < 1 , eine Abnahme mit steigenden CB 153-Gehalten ist nicht zu erkennen (2 Ausreißer sind in Abb. 49 (CB74) enthalten: $RV > 2$ und ungefähr 0). Die Wale in schlechtem Ernährungszustand sind nicht als Ausreißer zu erkennen.

Die Aufteilung der CB in 5 metabolische Gruppen beruht auf einem Struktur-Aktivitäts-Modell, das maßgeblich von Boon et al. entwickelt wurde (1987, 1992a, 1994). In einer neuen Untersuchung (Boon et al., im Druck) wird dieses Modell verfeinert, indem zusätzlich die Art des Metabolismus unterschieden wird. Einerseits werden individuelle CB aufgrund von induzierbaren Enzymen mit einer konzentrationsabhängigen Rate metabolisiert, andererseits mit einer konzentrationsunabhängigen, konstanten Rate durch konstitutive (z. B. nicht-induzierbare), latent vorhandene Enzyme. In Schweinswalen werden in dieser Studie CB 101 und 118 zu ersterer Gruppe gezählt, CB 105 und 156 zu letzterer. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die konzentrationsabhängige Metabolisierung von CB 101 und 118. In den grönländischen Schweinswalen liegt der noch nicht beschriebene besondere Fall vor, daß aufgrund niedriger Schadstoffgehalte eine geringe Enzymaktivität besteht und diese CB nicht metabolisiert werden können. CB 74 und 110 zeigen keine Abnahme der RV-Werte mit steigender Konzentration, d. h. daß hier auf konstitutive Enzyme geschlossen werden kann.

CB 118 und 74 werden nach dem Struktur-Aktivitäts-Prinzip von denselben Enzymen (CYP1A) metabolisiert. Das eben Beschriebene weist für diesen Abbau auf 2 verschiedene Kinetiken hin (konzentrationsabhängig und -unabhängig), d. h. CYP1A-Enzyme wären gleichermaßen induzierbar als auch konstitutiv. Um diese Beobachtung biochemisch zu erklären, müßten verstärkt in vivo und in vitro Enzymmessungen durchgeführt werden.

4.5.4 Literaturvergleich

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sollen im folgenden anhand von Literaturberichten diskutiert werden. Dieser Vergleich wird mit den in der Literatur im allgemeinen in marinen Säugern als nicht metabolisierbar (Gruppe **I** und **IIIB**) bzw. metabolisierbar (Gruppe **IIIA**) eingestuften Gruppen begonnen. Anschließend werden die CB der Gruppen **IIA** und **IIB** diskutiert, deren Abbaubarkeit in Walen kontrovers dargestellt wird.

Eisbären gelten als die untersuchte Art mit der größten Biotransformationskapazität von CB. CB der Gruppe **IIIB** und der Gruppe **I** ohne p,p'-Cl Substitution (z. B. CB 146, 187 und 201) können in diesen Tieren metabolisiert werden (Norstrom und Muir, 1994, Letcher et al., 1996). Die Enzyme der Eisbären können anscheinend die sterische Hinderung aufgrund von Cl-Substitution in meta-Position überwinden und die para Position direkt angreifen. Hochaktivierte CYP1A1-Enzyme werden außerdem als Grund für den Abbau von CB mit o, m vic. H und 2-3 o-Cl angenommen (Norstrom und Muir, 1994). Im Gegensatz hierzu gelten diese CB in Robben und Walen im allgemeinen als persistent (Boon et al., 1989, 1994, Tanabe et al., 1988). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß CB 201 (I) und 99 (IIIB) auch von Seehunden der Nordsee und CB 128 (IIIB) von Schweinswalen metabolisiert werden können. Neben den metabolischen Steigungen und Box-Plots bestätigt Abb. 49 dieses Verhalten für CB 128. Ein konzentrationsabhängiger Verlauf des Metabolismus ist zu erkennen. Wells und Echarri (1992) beschreiben den Abbau von CB 128 im Großen Tümmler (*Tursiops truncatus*), Schweinswal und Seehund aus der Schottischen See. Die Autoren führen als möglichen Grund die vic. H in m,p und o,m Position an.

Anhand von biochemischen Enzymmessungen und CB-Mustervergleichen zwischen Nahrung und Säugern konnte gezeigt werden, daß Robben und Wale CB mit o,m vic. H und 0-1 o-Cl (Gruppe **IIIA**) metabolisieren können und somit über CYP1A-Aktivität verfügen (Watanabe et al., 1989, Goksoyr, 1992, White et al., 1994). Die Beeinflussung der o-Cl Substitution auf die Metabolisierbarkeit wird auf die Voraussetzung planarer Substratmoleküle für CYP1A-Enzyme zurückgeführt (Lewis et al., 1986). Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen dieses Verhalten. Es sind jedoch Unterschiede zwischen 1. den Robben und Schweinswalen, 2. den Seegebieten und 3. den individuellen CB zu erkennen. Aus den metabolischen Steigungen wird deutlich, daß die Kapazität in der Reihe Seehunde > Nordsee-, Ostsee-Schweinswal > Grönland-Schweinswal abnimmt. Die Box-Plots heben die unterschiedliche Metabolisierbarkeit einzelner Kongenere hervor. CB 70 wird in allen Tieren fast vollständig abgebaut. Dieses CB kann jedoch aufgrund seiner Struktur (o,m und m,p vic. H und 1 o-Cl) von CYP1A- und CYP2B-Enzymen angegriffen werden. CB 74 stellt sich im Vergleich zu den übrigen CB als schwerer metabolisierbar heraus (besonders in Ostsee-Schweinswalen). Zur Gruppe **IIA** gehören ebenfalls CB 77 und 126, die aufgrund ihrer Induktionswirkung ein hohes toxisches Potential besitzen. In den Nahrungsproben konnten beide Kongenere mit Hilfe der MDGC nachgewiesen werden, in den Säugerproben lagen

sie aufgrund der Biotransformation unter der Nachweisgrenze. Er ist deshalb bei einer Risikoabschätzung mittels z. B. Toxizitätsäquivalenten (s. Kapitel 4.6) zu beachten, daß diese toxischen CB nicht erfaßt werden.

Die Fähigkeit, mittels CYP2B-Enzymen CB mit m,p vic. H unabhängig der o-Cl Substitution (Gruppe II) zu metabolisieren, ist für Robben bekannt (Murr et al., 1994, Boon et al., 1992a, Tanabe et al., 1988). Dies wird auch durch die untersuchten Seehunde dieser Arbeit bestätigt. Bei Walen hingegen ist die Situation nicht eindeutig. Einige Autoren schließen, daß Tiere dieser Ordnung im allgemeinen keine oder sehr geringe PB-Typ-Aktivität besitzen (Tanabe et al., 1988, Norstrom et al., 1992). Andere Autoren berichten, daß CB 44, 49, 101 der Gruppe IIA von Walen metabolisiert werden können, nicht jedoch CB 149 der Gruppe IIB. Tabelle 25 gibt eine Übersicht der wichtigsten Arbeiten, die dieses Problem betreffen.

Tabelle 25: Übersicht über Literaturdaten metabolisierbaren CB in Walen.

Literatur	Walart	Gebiet	n	metabolisierbar	persistent
Duinker et al., 1989	Schweinswal	Niederl. Nordsee, Atlantik	11	IIA: 44, 49, 101	IIA: 52, IIB: 136, 149
Wells und Echarri, 1992	Schweinswal	Schottische See	1	IIA: 44, 101	IIA: 52, IIB: 149
Wells und Echarri, 1992	Großer Tümmler	Schottische See	1	IIA: 44, 101	IIA: 52, IIB: 149
Boon et al., 1994	Schweinswal	Niederl. Wattenmeer	1	IIA: 44, 49, 97, 101, 110	IIB: 136, 149, 185
Boon et al., im Druck	Schweinswal	Nordsee	86	IIA: 101	IIA: 52, IIB: 149
Boon et al., im Druck	Gemeiner Delphin	Nordsee	28	IIA: 52, 101	IIB: 149

Übereinstimmend mit der Literatur können Schweinswale der Nordsee und grönländischer Gewässer CB mit m,p vic. H und 3-4 o-Cl nicht metabolisieren. Die metabolische Steigung (Abb. 47, 0.71) und die Box-Plots der Ostsee-Wale weisen jedoch auf einen gleichmäßigen Abbau dieses Kongeners hin. Dieser Unterschied in der Biotransformationskapazität zwischen Ostsee-Walen einerseits und Nordsee- und Grönland-Walen andererseits ist auch in den RV-Werten von CB 52 und 92 wiederzufinden. Das besondere Verhalten der Ostsee-Tiere, das bis jetzt so noch nie für eine Walart in der Literatur beschrieben wurde, könnte mit regionalen Unterschieden in der Meerwasserbelastung und somit im Potential an enzyminduzierenden Substanzen erklärt werden. So konnten in den Ostsee-Schweinswalen höhere Gehalte als in der Nordsee des ebenfalls enzyminduzierend wirkenden DDE nachgewiesen werden.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen deutlich den Metabolismus von CB 97, 101, 110, 129 und 141 der Gruppe IIA in Nord- und Ostsee-Schweinswalen. Damit werden einerseits die Ergebnisse aus Tabelle 25 bestätigt, andererseits die Liste der metabolisierbaren CB in Schweinswalen erweitert. Der schwach ausgeprägte Metabolismus dieser CB in grönländischen

Walen kann mit einer geringeren Enzymaktivität erklärt werden, die besonders in Abb. 49 deutlich wird.

Die gute Metabolisierbarkeit von z. B. CB 101 steht scheinbar im Widerspruch zu kaum meßbaren CYP1B1/2-Aktivitäten (Goksoyr, 1994, White et al., 1994, Boon et al., 1992a). White et al. konnten jedoch mit Hilfe von Protein-Band-Cross-Reaktionen (Kaninchen-Antikörper gegen CYP2B4 und Hunde-Antikörper gegen CYP2B11) andere Isoenzyme im Belugawal (*Delphinapterus leucas*) der CYP2B-Familie nachweisen. Neueste Untersuchungen an Ratten belegen die CYP2B1/2 Induktion durch 3-Methylsulfonyl-Metaboliten ortho-Cl-substituierter Kongenere mit m.p. vic. H (Kato et al., 1996). Die Autoren schließen, daß nicht CB 101, sondern der 3-Methylsulfonyl-Metabolit, der z. B. im Belugawal nachgewiesen werden konnte (Bergmann et al., 1994), induzierend wirkt. Diese Studien verdeutlichen die Notwendigkeit, daß parallel zur Schadstoffanalytik Enzymaktivitätsmessungen an Walen durchgeführt werden. In der Praxis gestalten sich jedoch die biochemischen Tests als nur sehr bedingt durchführbar, da hierfür die Probennahme innerhalb weniger Stunden nach dem Tod des Tieres erfolgen müßte.

4.6 Toxizitätsäquivalente

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) gehören wie die Chlorbiphenyle zu den persistenten Chlorkohlenwasserstoffen anthropogenen Ursprungs und globaler Verteilung. Aufgrund ihrer hohen Toxizität und ihrer Eigenschaft zu bioakkumulieren, sind sie Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (z. B. Bergék et al., 1992, Oehme et al., 1995, Berggren et al., im Druck). 1981 wurden PCDD und PCDF zum ersten Mal in Kegelrobben der Ostsee nachgewiesen (Rappe et al., 1981). In marinen Säugern reichern sich bevorzugt 2,3,7,8-substituierte PCDD und PCDF an, da aufgrund fehlender vic. H der Metabolismus dieser Kongenere nur sehr langsam ist (Safe S. H. et al., 1990). In Speckproben von 14 Schweinswalen wurden 2,3,7,8-substituierten PCDD und PCDF von Dr. K. Olie, Amsterdam, analysiert (s. Anhang, Tabelle A9). Im folgenden werden die Gehalte und Zusammensetzungen aufgrund der eingeschränkten Probenzahl ohne Berücksichtigung des Alters und Geschlechts der Tiere diskutiert.

Tabelle 26. gibt einen Überblick über die Σ PCDD/PCDF-Gehalte in den Speckproben der untersuchten Wale. Die Mediane der Σ PCDD/PCDF-Gehalte betragen in der Ostsee 6.2, in der Nordsee 10.3 und in grönländischen Gewässern 3.6 pg/g Lipid. Diese Werte sind ca. 0.5 bis 2.3 Mio-fach niedriger als die analysierten Σ CB-Gehalte.

Hauptbestandteile der Gemische in den 3 Seegebieten sind - wie Abb. 50 zeigt - 2,3,7,8-TCDF (21-26 mol%) und 2,3,4,7,8-PeCDF (16-26 mol%). OCDD besitzt nur in den Nordsee- und Grönland-Walen hohe mol%-Werte. Diesbezüglich muß beachtet werden, daß die analytische

Bestimmung dieses Kongeners problematisch ist, was durch die relativ hohen NWG verdeutlicht wird (OCDD: 0.56-1.76 pg/g Lipid, übrige Kongenere ohne OCDF: 0.05-0.09). Ein meßbarer Wert, gering größer als die NWG, ist dementsprechend gleichbedeutend mit einem hohen mol%-Anteil an der Gesamtsumme.

Tabelle 26: Übersicht über die Σ Gehalte und Toxizitätsäquivalente (Σ TEQ) 2,3,7,8-substituierter Dioxine und Furane sowie ausgewählter CB (tox. CB: CB 105, 118, 156, 170, 180, 189) in verschiedenen Schweinswalen. Angabe in pg/g Lipid bzw. ng/g Lipid. Zur Berechnung der TEQ wurden für die PCDD und PCDF die internationalen TEF (aus Zorge et al., 1989) und für die CB die von Ahlborg et al. (1994) zusammengestellten TEF verwendet.

Tier-Nr.	See- gebiet	Geschl.	Alters- gruppe	Σ PCDD/PCDF (pg/g Lipid)	Σ tox. CB (ng/g Lipid)	Σ CB (ng/g Lipid)	Σ TEQ (PCDD/PCDF) (pg/g Lipid)	Σ TEQ (tox. CB) (pg/g Lipid)
18289	O	w	sub.	13.8	1507	14513	2.56	99.9
18436	O	m	sub.	3.9	1061	14218	0.83	74.9
18494	O	m	sub.	8.4	1640	15690	1.75	113.0
18744	O	w	sub.	3.5	1111	11881	0.78	80.0
Median				6.2	1309	14366	1.29	90.0
18236	N	w	sub.	5.0	641	7556	1.05	44.7
18682	N	m	sub.	6.2	427	4478	1.15	32.6
18683	N	m	sub.	15.5	1177	17021	2.35	78.7
18772	N	w	sub.	5.2	984	12973	1.09	75.1
18287	N	w	adult	14.4	993	8823	2.21	64.1
18865	N	m	adult	24.0	10116	159824	3.61	497.7
Median				10.3	989	10898	1.68	69.6
810	G	m	neonat	1.0	219	2147	0.20	17.5
819	G	w	sub.	4.4	182	1529	0.47	15.1
817	G	w	adult	4.0	67	526	0.90	4.4
802	G	m	adult	3.3	257	2913	0.34	16.9
Median				3.6	201	1838	0.41	16.0

5 Zusammenfassung

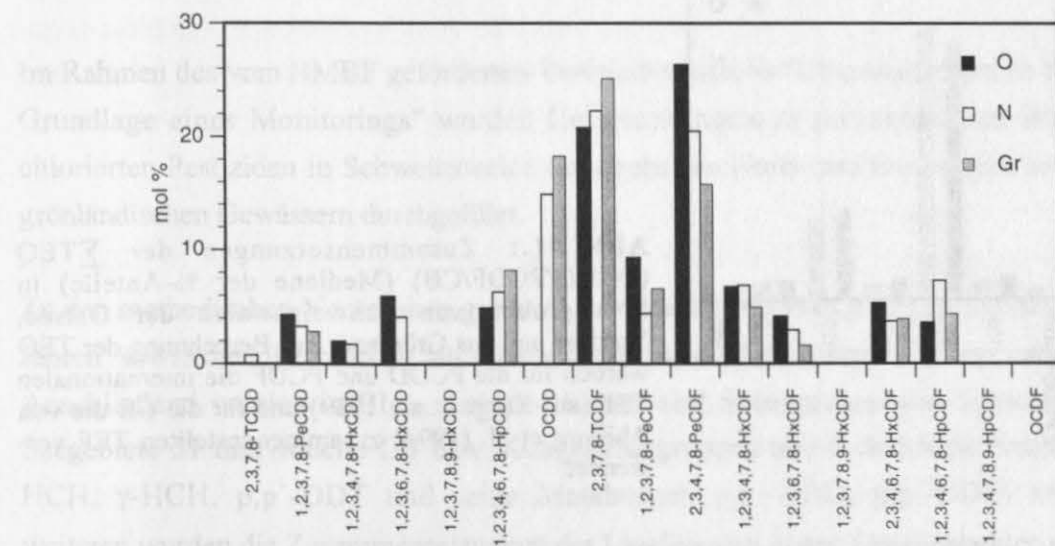


Abb. 50: PCDD/PCDF-Zusammensetzungen (Mediane der mol%) in Speckproben von Schweinswalen der Ostsee, Nordsee und aus Grönland.

Insgesamt muß angemerkt werden, daß die PCDD- und PCDF-Gehalte aller Kongenere nahe am Detektionslimit liegen, eine mögliche Ursache für die z. T. starken Schwankungen der PCDD/PCDF-Zusammensetzungen innerhalb eines Seegebietes. Nach Berggren et al. (im Druck) betragen die Σ PCDD/PCDF-Gehalte (8 Kongenere, ca. 80 % der Gesamtsumme) in Speckproben subadulter Schweinswale der südschwedischen Ostseeküste 13.5 ± 3.6 pg/g Lipid. Dieser Wert liegt - wie auch bei den Σ CB-Werten gezeigt - im oberen Bereich der für die vorliegende Arbeit ermittelten Gehalte.

Zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von PCDD/PCDF-Gemischen wird international das Konzept der Toxizitätsäquivalente angewendet, in dem die Toxizität einzelner Kongenere relativ zum 2,3,7,8-TCDD angegeben wird (Zorge et al., 1989, Safe et al., 1990). Dieses System wurde auch auf Dioxin-ähnliche CB angewendet (Ahlborg et al., 1992). Hierzu gehören CB, die eine planare Konformation einnehmen können (also geringe Cl-Substitution in ortho-Position aufweisen) und in beiden para-Positionen und in mindestens 2 meta-Positionen Chlorsubstituenten besitzen. In Tabelle 26 sind die Σ TEQ einerseits für die PCDD und PCDF, andererseits für 4 mono-ortho (CB 105, 118, 146, 189) und 2 di-ortho CB (CB 170, 180) dargestellt (Die Gehalte der non-ortho CB 77, 126 und 169 lagen in allen Säugerproben unter der NWG). Die Mediane der Σ TEQ (PCDD/PCDF) betragen in Schweinswalen der Ostsee 1.29, der Nordsee 1.68 und aus grönländischen Gewässern 0.41 pg/g Lipid. Diese Werte sind ca. 40-70-fach geringer als die entsprechenden Σ TEQ (CB). Abb. 51 stellt die Anteile der PCDD/PCDF und der 6 CB-Kongenere an der Gesamtsumme der Toxizitätsäquivalente (Σ TEQ (PCDD/PCDF/CB)) dar.

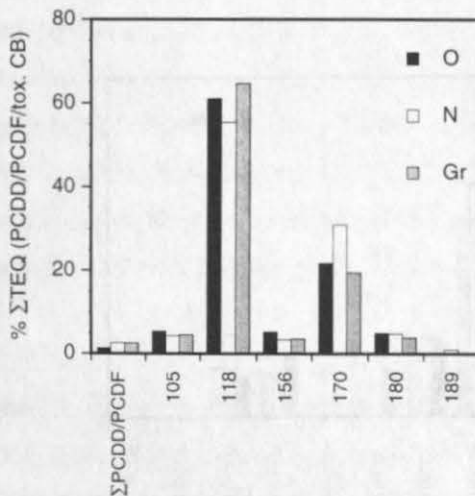


Abb. 51.: Zusammensetzungen der Σ TEQ (OCDD/PCDF/CB) (Mediane der %-Anteile) in Speckproben von Schweinswalen der Ostsee, Nordsee und aus Grönland. Zur Berechnung der TEQ wurden für die PCDD und PCDF die internationalen TEF (aus Zorge et al., 1989) und für die CB die von Ahlborg et al. (1994) zusammengestellten TEF verwendet.

Klar ersichtlich ist, daß in allen 3 Seegebieten Dioxine und Furane nur einen geringen Beitrag zur Σ TEQ (1-4 %) leisten. Ähnliche Ergebnisse werden von Ford et al. (1993) für den Narwal berichtet. In dieser Studie trugen PCDD und PCDF 5 % zur Gesamtsumme bei. Daelmans et al. (1993)

schließen ebenfalls aus Untersuchungen an Kegelrobben der Arktis, daß das Gefährdungspotential der CB weitaus größer als das der PCDD und PCDF ist.

CB 118 stellt in der vorliegenden Arbeit mit 60 % der Σ TEQ das wichtigste Kongener in bezug auf die Risikoabschätzung dar. Zu demselben Ergebnis kommen Falandysz et al. (1994) in einer Untersuchung über CB in Schweinswalen der polnischen Ostsee. Anders verhält es sich in der bereits erwähnten Studie von Ford et al. (1993), in der CB 105 im Narwal ca. 60% der Σ TEQ ausmachten.

In der Risikoabschätzung muß beachtet werden, daß der Beitrag metabolisierbarer CB aufgrund der Biotransformation unterschätzt wird. Dies trifft besonders für CB 126 (das CB mit der höchsten Toxizität) zu, dessen Gehalte in allen untersuchten Schweinswalen unter der NWG lagen. Daß Metabolismus einen starken Einfluß auf die Σ TEQ hat, wird besonders an dem Tier Nr. 18865 (ein männliches adultes Tier mit hohen CB-Gehalten) deutlich: In Kap. 4.5.3 konnte gezeigt werden, daß der Metabolismus von CB 118 konzentrationsabhängig ist. Dies führt in dem Tier 18865 zu einem verstärkten Abbau dieses Kongeners. Folge ist, daß CB 118 in dem Schweinswal 18865 nur 19 % zur Σ TEQ beiträgt, CB 170 hingegen 67 % (ähnlich starke Schwankungen sind in den übrigen Tieren nicht vorhanden).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Dioxine und Furane im Vergleich zu Chlorbiphenylen eine untergeordnete Rolle in der Bewertung des Gefährdungspotentials der Schadstoffbelastung von Schweinswalen spielen. Für die Risikoabschätzung ist deshalb eine gute CB-Analytik, die zuverlässige Daten individueller CB liefert, von großer Wichtigkeit.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundvorhabens "Untersuchungen an Kleinwalen als Grundlage eines Monitorings" wurden Untersuchungen zu polychlorierten Biphenylen und chlorierten Pestiziden in Schweinswalen der deutschen Nord- und Ostseeküste sowie aus westgrönländischen Gewässern durchgeführt.

Zu den methodischen Vorarbeiten gehörten der Vergleich 5 verschiedener Lipidabtrennungsverfahren sowie die Überprüfung auf homogene Schadstoffverteilung in Leber- und Speckproben. Anschließend wurden in Blut-, Gehirn-, Leber- und Speckproben von Schweinswalen der 3 Seegebiete 51 individuelle CB bzw. Kongenerengruppen und 6 chlorierte Pestizide (HCB, α -HCH, γ -HCH, p,p'-DDT und seine Metaboliten p,p'-DDD, p,p'-DDE) analysiert. Des weiteren wurden die Zusammensetzungen der Lipidklassen in den Organextrakten untersucht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dokumentieren erstmals die aktuelle Schadstoffbelastung von Schweinswalen in der Nordsee, Ostsee und in arktischen Gewässern anhand eines ausführ-

lichen, zusammenhängenden Datensatzes. Mit Hilfe dieses Materials wurden verschiedene Fragen geklärt, die im folgenden kurz aufgeführt sind:

- * In den Schadstoffgehalten und -zusammensetzungen subadulter Schweinswale konnten regionale Unterschiede gefunden werden, die sich in einer Varianzanalyse als z. T. signifikant erwiesen. Besonders deutlich unterschieden sich in bezug auf die Gehalte die grönländischen Schweinswale von denen der Nord- und Ostsee. Ursachen hierfür können die verschiedenen Eintragswege der Substanzen in die Regionen sowie Unterschiede in der Biotransformationsfähigkeit der Schweinswale sein.

Anhand regional variierender CB-Zusammensetzungen konnten die Populationen der 3 Seegebiete eindeutig differenziert werden, was durch eine Faktorenanalyse veranschaulicht wurde. Dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung einer separaten Ostseepopulation.

- * Die Betrachtung der Schadstoffgehalte und -zusammensetzungen innerhalb unterschiedlicher Altersgruppen eines Seegebietes bestätigen die Elimination der Stoffe während der Reproduktionsphase weiblicher Tiere. Die in diesem Zusammenhang bevorzugte Elimination niedrigchlorierter CB konnte mit dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) erklärt werden.
- * Die Untersuchung der Schadstoffverteilung zwischen den Organen eines Tieres ergab, daß sich die Gehalte trotz des Bezuges auf den Lipidanteil in Blut, Gehirn, Leber und Speck beträchtlich unterscheiden. Annähernd gleiche Gehalte wurden auch dann nicht gefunden, wenn der Neutrallipidbestandteil als Berechnungsgrundlage diente. Dies steht im Widerspruch zu veröffentlichten Berichten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß lipophile organische Schadstoffe sich verstärkt in der Speckschicht anreichern. Die weitgehend identischen CB-Zusammensetzungen in allen Organen bestätigen die Wirksamkeit des pharmakokinetischen Modells der Gleichgewichtsverteilung innerhalb eines Tieres.
- * Die Untersuchungen zum CB-Metabolismus zeigen klar, daß Schweinswale über Aktivität von CYP2B-Enzymen verfügen und CB mit m,p vic. H und 0-2 o-Cl metabolisieren können. Es müssen jedoch Unterschiede zwischen den CB einer metabolischen Gruppe berücksichtigt werden. Nicht alle CB mit den gleichen Strukturmerkmalen können gleich stark abgebaut werden. Andererseits konnte die Liste der allgemein als metabolisierbar eingestuften CB durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erweitert werden.

Des weiteren müssen regionale Unterschiede in der Biotransformationskapazität beachtet werden. Erstmals konnte beschrieben werden, daß Schweinswale der Ostsee in gewissem Umfang CB mit m,p vic. H und 3-4 o-Cl abbauen können. Andererseits ist der CB-

Metabolismus in den grönländischen Schweinswalen allgemein nur schwach ausgeprägt. Mögliche Ursache ist die zu geringe Enzyminduktion aufgrund niedriger Schadstoffgehalte.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß ein konzentrationsabhängiger und konzentrationsunabhängiger Metabolismus zu erkennen sind.

- * Die Auswertung von Dibenzo-p-dioxin- und Dibenzofurangehalten im Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten CB-Gehalten ergab, daß PCDD und PCDF einen geringen Beitrag zur Summe der Toxizitätsäquivalente liefern. In der Bewertung des Gefährdungspotentials der in den Tieren vorkommenden Schadstoffgemische sind CB von bedeutend größerer Wichtigkeit.

6 Literatur

- Ackmann, R.G. (1981). Flame ionization detection applied to thin-layer chromatography on coated quartz rods. In: Methods in Enzymology, J. M. Lowenstein (Hrsg.). Academic Press, London, 205-252.
- Addison, R.F. und P.F. Brodie (1977). Organochlorine residues in maternal blubber, milk, and pup blubber from grey seals (*Halichoerus grypus*) from Sable Island, Nova Scotia. *J. Fish. Res. Board Can.*, **34**, 937-941.
- Addison, R.F. (1983). PCB replacements in dielectric fluids. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 486A-494A.
- Addison, R.F., M.E. Zinck und T.G. Smith (1986). PCBs have declined more than DDT-group residues in arctic ringed seals (*Phoca hispida*) between 1972 and 1981. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 253 - 256.
- Addison, R.F. und P.F. Brodie (1987). Transfer of organochlorine residues from blubber through the circulatory system to milk in the lactating grey seal *Halichoerus grypus*. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, **44**, 782-786.
- Aguilar, A. (1984). Relationship of DDE/ Σ DDT in marine mammals to the chronology of DDT input into the ecosystem. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, **41**, 840-844.
- Aguilar, A. (1985). Compartmentation and reliability of sampling procedures in organochlorine pollution surveys of cetaceans. *Res. Rev.*, **95**, 91-114.
- Aguilar, A. (1987). Using organochlorine pollutants to discriminate marine mammal populations: a review and critique of the methods. *Mar. Mamm. Sci.*, **3**, 242-262.
- Aguilar, A. und A. Borrell (1988). Age- and sex-related changes in organochlorine compound levels in fin whales (*Balaenoptera physalus*) from the eastern North Atlantic. *Mar. Environ. Res.*, **25**, 195-211.
- Aguilar, A. und A. Borrell (1991). Heterogenous distribution of organochlorine contaminants in the blubber of baleen whales: Implications for sampling. *Mar. Environ. Res.*, **31**, 275-286.
- Aguilar, A. und A. Borrell (1994a). Reproductive transfer and variation of body load of organochlorine pollutants with age in fin whales (*Balaenoptera physalus*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **27**, 546-554.
- Aguilar, A. und A. Borrell (1994b). Abnormally high polychlorinated biphenyl levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) affected by the 1990-1992 Mediterranean epizootic. *Sci. Total Environ.*, **154**, 237-247.
- Ahlborg, U.G., G.C. Becking, L.S. Birnbaum, A. Brouwer, H.J.G.M. Derks, M. Feeley, G. Golor, A. Hanberg, J.C. Larsen, A.K.D. Liem, S.H. Safe, C. Schlatter, F. Wærn, M. Younes und E. Yrjänheikki (1994). Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*, **28**, 1049-1067.

- Andersen, S.H. (1982). Change in the occurrence of the harbour porpoise, *Phocoena phocoena*, in Danish waters as illustrated by catch statistics from 1834 to 1970. *Mammals in the Sea (FAO)*, **4**, 131-133.
- Andersen, L.W. (1993). The population structure of the harbour porpoise, *Phocoena phocoena*, in Danish waters and the part of the North Atlantic. *Mar. Biol.*, **116**, 1-7.
- Backhaus, K., B. Erichson, W. Plinke und R. Weiber (1994). *Multivariate Analysenmethoden*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 589 pp.
- Bakke, J.E., Å.L. Bergman und G.L. Larsen (1982). Metabolism of 2,4',5-trichlorobiphenyl by the mercapturic acid pathway. *Science*, **217**, 645-646.
- Ballschmiter, K. und M. Zell (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius' Z. anal. Chem.*, **302**, 20-31.
- Bandomir-Krischak, B. (1993). Anatomische und histologische Untersuchungen zur Reproduktionsbiologie des Schweinswals (*Phocoena phocoena*) in deutschen Gewässern. Diplomarbeit, Institut für Haustierkunde der Christian-Albrechts-Universität.
- Bandomir-Krischak, B. (1994). Reproduktionsbiologische Untersuchungen des bei den Sektionen von Kleinwalen im Jahre 1994 anfallenden Probenmaterials. In: 1. Zwischenbericht des BMBF-Projekt 03F0139A "Untersuchungen an Kleinwalen als Grundlage eines Monitorings", Forschungs- und Technologiezentrum Westküste der Universität Kiel.
- Barrie, L.A., D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey und T. Bidleman (1992). Arctic contaminants: Sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ.*, **122**, 1-74.
- Beck, H., E.M. Breuer, A. Droß und W. Mathar (1990). Residues of PCDDs, PCDFs, PCBs and other organochlorine compounds in harbour seals and harbour porpoises. *Chemosphere*, **20**, 1027-1034.
- Béland, P., S. DeGuise, C. Girard, A. Lagace, D. Martineau, R. Michaud, D.C.G. Muir, R.J. Norstrom, E. Pellitier, S. Ray und L.R. Shugart (1993). Toxic compounds and health and reproductive effects in St. Lawrence Beluga whales. *J. Great Lakes Res.*, **19**, 766-775.
- Benke, H. und U. Siebert (1995). The current status of harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) in German waters. Rep. Int. Whal. Commn. SC/47/SM 49.
- Bergek, S., P.-A. Bergqvist, M. Hjelt, M. Olsson, C. Rappe, A. Roos und D. Zook (1992). Concentrations of PCDDs and PCDFs in seals from Swedish waters. *Ambio*, **21**, 553-556.
- Berggren, P., Y. Zebühr, R. Ishaq, C. Näf, C. Bandh und D. Broman (im Druck). Geographical, temporal and age variation of chlorinated aromatic contaminants (DDTs, PCBs, non-ortho PCBs and PCDD,Fs) in male harbour porpoises from the Baltic Sea, the Kattegat-Skagerrak Seas and off the West Coast of Norway. *Mar. Pollut. Bull.*.
- Bergman, Å., M. Olsson und S. Reiland (1992). Skull-bone lesions in the Baltic grey seal. *Ambio*, **21**, 517-519.

- Bergman, Å., R.J. Norstrom, K. Haraguchi, H. Kuroki und P. Béland (1994). PCB and DDE methyl sulfones in mammals from Canada and Sweden. *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, 121-128.
- Bidleman, T.F., E.J. Christensen, W.N. Billings und R. Leonard (1981). Atmospheric transport of organochlorines in the North Atlantic gyre. *J. Mar. Res.*, **39**, 443-464.
- Bohlken, H., H. Benke und J. Wulf (1993). Endbericht des BMU-Forschungsvorhaben Nr. 10805017/11: Untersuchungen über Bestand, Gesundheitszustand und Wanderungen der Kleinwalpopulationen (Cetacea) in deutschen Gewässern. Institut für Haustierkunde und Forschungs- und Technologiezentrum Westküste der Christian-Albrechts Universität Kiel
- Boon, J.P., J.H.P. Reijnders, J. Dols, P. Wensvoort und M.T.H. Hillebrand (1987). The kinetics of individual polychlorinated biphenyl congeners in female harbour seals (*Phoca vitulina*), with evidence for structure-related metabolism. *Aquat. Toxicol.*, **10**, 307-324.
- Boon, J.P., F. Eijgenraam, J.M. Everaarts und J.C. Duinker (1989). A structure-activity relationship (SAR) approach towards metabolism of PCBs in marine animals from different trophic levels. *Mar. Environ. Res.*, **27**, 159-176.
- Boon, J.P., E.V. Arnhem, S. Jansen, N. Kannan, G. Petrick, D. Schulz, J.C. Duinker, P.J.H. Reijnders und A. Goksøyr (1992a). The toxicokinetics of PCBs in marine mammals with special reference to possible interactions of individual congeners with cytochrome P450-dependent monooxygenase system - An overview. In: Persistent pollutants in marine ecosystems, C. H. Walker und D. R. Livingstone (Hrsg.). Pergamon Press, Oxford, 119-159.
- Boon, J.P., J.M. Everaarts, M.T.J. Hillebrand, M.L. Eggens, J. Pijnenburg und A. Goksøyr (1992b). Changes in levels of hepatic biotransformation enzymes and haemoglobin levels in female plaice (*Pleuronectes platessa*) after oral administration of a technical polychlorinated biphenyl mixture (Clophen A40). *Sci. Total Environ.*, **114**, 113-133.
- Boon, J.P., I. Oostingh, J. van der Meer und M.T.J. Hillebrand (1994). A model for the bioaccumulation of chlorobiphenyl congeners in marine mammals. *Eur. J. Pharmacol., Environ. Toxicol. Pharmacol. Sec.*, **270**, 237-251.
- Boon, J.P., J. van der Meer, C.R. Allchin, R.J. Law, J. Klungsoyr, P.E.G. Leonards, H. Spliid, E. Storr-Hansen, G. McKenzie und D.E. Wells (im Druck). Concentration dependent changes of PCB patterns in fish-eating mammals. Structural evidence for induction of cytochrome P450. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*
- Borrell, A. und A. Aguilar (1987). Variations in DDE percentage correlated with total DDT burdens in the blubber of fin and sei whales. *Mar. Pollut. Bull.*, **18**, 70-74.
- Borrell, A. und A. Aguilar (1990). Loss of organochlorine compounds in the tissues of a decomposing stranded dolphin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **45**, 4-53.
- Bruggeman, W.A., L.B.J.M. Martron, D. Kooiman und O. Hutzinger (1981). Accumulation and elimination of di-, tri-, and tetrachlorobiphenyls by goldfish after dietary and aqueous exposure. *Chemosphere*, **10**, 811-832.

Brouwer, A., A.J. van den Berg, W.S. Blaner und D.S. Goodman (1986). Transthyretin (prealbumin) binding of PCBs, a model for the mechanism of interference with vitamin A and thyroid hormone metabolism. *Chemosphere*, **15**, 1699-1706.

Bruhn, R., N. Kannan, G. Petrick, D.E. Schulz-Bull und J.C. Duinker (1995). CB pattern in the harbour porpoise: Bioaccumulation, metabolism and evidence for cytochrome P450 IIB activity. *Chemosphere*, **31**, 3721-3732.

Bundesgesundheitsamt (BGA) (1983). Polychlorierte Biphenyle, MMV Medizin Verlag, München, 199 pp.

Calambokidis, J. und J. Barlow (1991). Chlorinated hydrocarbon concentrations and their use for describing population discreteness in harbour porpoises from Washington, Oregon and California. In: Marine mammals strandings in the US. NOAA Technical Report NMFS 98, J. E. Reynolds und D. K. Odell (Hrsg.). Washington, DC, 299-308.

Christie, W.W. (1982). Lipid analysis, Pergamon Press, Oxford, 207 pp.

Cockcroft, V.G., A.C. de Kock, D.A. Lord und G.J.B. Ross (1989). Organochlorines in bottle-nose dolphins *Tursiops truncatus* from the east coast of South Africa. *S. African J. Mar. Sci.*, **8**, 207-217.

Contardi, V., R. Capelli, G. Zanicchi und M. Drago (1983). Chromatographic separation of chlorinated hydrocarbons using columns of silica gel of varying degrees of porosity and activation. *Analyst*, **108**, 510-514.

Corsolini, S., S. Focardi, K. Kannan, S. Tanabe, A. Borrell und R. Tatsukawa (1995). Congener profile and toxicity assessment of polychlorinated biphenyls in dolphins, sharks and tuna collected from Italian coastal waters. *Mar. Environ. Res.*, **40**, 33-53.

Creaser, C.S., F. Krokos und J.R. Startin (1992). Analytical methods for the determination of non-ortho substituted chlorobiphenyls: A review. *Chemosphere*, **25**, 1981-2008.

Cullen, J.M. und K.L.E. Kaiser (1984). An examination of the role of rotational barriers in the toxicology of PCBs. 39-66.

de Swart, R.L., P.S. Ross, L.J. Vedder, H.H. Timmerman, S. Heisterkamp, H. van Loveren, J.G. Vos, P.J.H. Reijnders und A.D.M.E. Osterhaus (1994). Impairment of immune function in harbor seals (*Phocoena vitulina*) feeding from polluted waters. *Ambio*, **23**, 155-159.

Daelemans, F.F., F. Mehlum, C. Lydersen und P.J.C. Schepens (1993). Mono-ortho and non-ortho substituted PCBs in Arctic ringed seal (*Phoca hispida*) from the Svalbard area: Analysis and determination of their toxic threat. *Chemosphere*, **27**, 429-437.

Deans, D.R. (1968). A new technique for heart cutting in gas chromatography. *Chromatographia*, **1**, 18-22.

Deans, D.R. (1981). Use of heart cutting in gas chromatography: A review. *J. Chromatogr.*, **203**, 19-28.

- Delbeke, K., T. Teklemariam, E. de la Cruz und P. Sorgeloos (1995). Reducing variability in pollution data: The use of lipid classes for normalization of pollution data in marine biota. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **58**, 147-162.
- DeLong, R.L., W.G. Gilmartin und J.G. Simpson (1973). Premature births in California sea lions: association with high organochlorine pollutant residue levels. *Science*, **181**, 1168-1169.
- Deml, E. (1996). Polychlorierte Biphenyle. In: Toxikologie, H. Greim Deml, E. (Hrsg.). VCH, Weinheim, 441-450.
- Dietz, R., M.-P. Heide-Jørgensen und T. Härkönen (1989). Mass deaths of harbor seals (*Phoca vitulina*) in Europe. *Ambio*, **18**, 258-264.
- Donovan, G.P. und A. Bjørge (1995). Harbour porpoise in the North Atlantic: edited extract from the report of the IWC scientific committee, Dublin 1995. In: Biology of the phocoenids, A. Bjørge und G. P. Donovan (Hrsg.). Cambridge, 3-25.
- Duguy, R. (1977). Notes on the small cetaceans off the coasts of France. *Rep. Int. Whal. Commn.*, **27**, 500-501.
- Duinker, J.C. und M.T.J. Hillebrand (1978). Minimizing blank values in chlorinated hydrocarbon analyses. *J. Chromatogr.*, **150**, 195-199.
- Duinker, J.C. und M.T.J. Hillebrand (1979). Mobilization of organochlorines from female lipid tissue and transplacental transfer to fetus in a harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) in a contaminated area. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **23**, 728-732.
- Duinker, J.C., M.T.J. Hillebrand, K.H. Palmork und S. Wilhelmsen (1980). An evaluation of existing methods for quantification of polychlorinated biphenyls in environmental samples and suggestions for an improved method based on measurement of individual components. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **25**, 956-964.
- Duinker, J.C., D.E. Schulz und G. Petrick (1988a). Multidimensional gas chromatography with electron capture detection for the determination of toxic congeners in polychlorinated biphenyl mixtures. *Anal. Chem.*, **60**, 478-482.
- Duinker, J.C., A.H. Knap, K.C. Binkley, G.H. Van Dam, A. Darrel-Rew und M.T.J. Hillebrand (1988b). Method to represent the qualitative and quantitative characteristics of PCB mixtures: Marine mammal tissues and commercial mixtures as example. *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 74-79.
- Duinker, J.C., M.T.J. Hillebrandt, T. Zeinstra und J.P. Boon (1989). Individual chlorinated biphenyls and pesticides in tissues of some cetacean species from the North Sea and the Atlantic Ocean; tissue distribution and biotransformation. *Aquat. Mamm.*, **15**, 95-124.
- Duinker, J.C. und F. Bouchertall (1989). On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 57-62.
- Duinker, J.C., D.E. Schulz und G. Petrick (1991). Analysis and interpretation of chlorbiphenyls: possibilities and problems. *Chemosphere*, **23**, 1009-1028.

Ehrhardt, M. (1987). Lipophilic organic material: an apparatus for extracting solids used for their concentration from sea water. *ICES Techn. Mar. Environ. Sci.*, **4**, 14 pp.

Evans, P.G.H. (1990). Harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) in British and Irish waters. Rep. Int. Whal. Commn. SC/42/SM49.

Falandysz, J., N. Yamashita, S. Tanabe, R. Tatsukawa, L. Rucinska und K. Skora (1994). Congener-specific data on polychlorinated biphenyls in tissues of common porpoise from Puck Bay, Baltic sea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **26**, 267-272.

Ford, C.A., D.C.G. Muir, R.J. Norstrom, M. Simon und M.J. Mulvihill (1993). Development of a semi-automated method for non-ortho PCBs: Application to Canadian arctic marine mammal tissues. *Chemosphere*, **26**, 1981-1991.

Fossi, C., C. Leonzio und S. Focardi (1989). Seasonal variation of mixed-function oxidase activity in a population of Yellow-Legged Herring Gull. *Mar. Environ. Res.*, **28**, 35-39.

Frank, R., K. Ronald und A.H. Braun (1973). Organochlorine residues in harp seals (*Pagophilus groenlandicus*) caught in eastern Canadian waters. *J. Fish. Res. Board Can.*, **30**, 1053-1063.

Fukushima, M. und S. Kawai (1981). Variation of organochlorine residues concentration and burden in striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*) with growth. In: Studies on the level of organochlorine compounds and heavy metals in the marine organisms, T. Fujiyama (Hrsg.). University of Ryukyus, Okinawa, 97-114.

Gabriel, K.R. (1971). The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. *Biometrika*, **58**, 453-467.

Gaskin, D.E. (1984). The harbour porpoise *Phocoena phocoena* (L): Regional populations, status and informations on direct and indirect catches. Rep. Int. Whal. Commn., **343**, 569-589.

Gilmartin, W.G., R.L. DeLong, R.L. Smith, J.C. Sweeney, B.W. DeLappe, R.W. Risebrough, L.A. Griner, M.D. Dailey und D.B. Peakall (1976). Premature parturition in the Californian sea lion. *J. Wildl. Diseases*, **12**, 104-115.

Goksøyr, A. (1995). Cytochrome P450 in marine mammals: Isozyme forms, catalytic functions, and physiological regulations. In: Whales, seals, fish and man, A. S. Blix, L. Walløe und Ø. Ulltang (Hrsg.). Elsevier Science B. V., 629-639.

Gooch, J.W., A.A. Elskus, P.J. Kloepper-Sams, M.E. Hahn und J.J. Stegeman (1989). Effects of *ortho*- and non-*ortho*-substituted polychlorinated biphenyl congeners on the hepatic monooxygenase system in scup (*Stenotomus chrysops*). *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **98**, 422-433.

Granby, K. und C.C. Kinze (1991). Organochlorines in Danish and West Greenland harbour porpoises. *Mar. Pollut. Bull.*, **22**, 458-462.

Greenpeace-International (1989). The status of small cetaceans in the North Sea. Submission to the final international meeting of senior officials in preparation for the third North sea ministers conference.

- Hall, A.J., R.J. Law, D.E. Wells, J. Harwood, H.M. Ross, S. Kennedy, C.R. Allchin, L.A. Campbell und P.P. Pomeroy (1992). Organochlorine levels in common seals (*Phoca vitulina*) which were victims and survivors of the 1988 phocine distemper epizootic. *Sci. Total Environ.*, **115**, 145-162.
- Hamelink, J.L., R.C. Waybrant und R.C. Ball (1971). A proposal: Exchange equilibria control the degree chlorinated hydrocarbons are biologically magnified in lentic environments. *Transactions Americ. Fish. Soc.*, **100**, 207-214.
- Hammond, P.S., H. Benke, P. Berggren, D.L. Borchers, S.T. Buckland, A. Collet, M.P. Heide-Jørgensen, S. Heimlich-Boran, A.R. Hiby, M.F. Leopold und N. Øien (1995). Distribution and abundance of harbour porpoises and other small cetaceans in the North Sea and adjacent waters. Final Report to the European Commission Life 92-2/UK/027.
- Hargrave, B.T., W.P. Vass, P.E. Erickson und B.R. Fowler (1988). Atmospheric transport of organochlorines to the Arctic Ocean. *Tellus*, **40B**, 480-493.
- Hargrave, B.T., G.C. Harding, W.P. Vass, P.E. Erickson, B.R. Fowler und V. Scott (1992). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the arctic ocean food web. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **22**, 41-54.
- Hawker, D.W. und W. Connell (1988). Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 382-387.
- Heide-Jørgensen, M.P., J. Teilmann, H. Benke und J. Wulf (1993). Abundance and distribution of harbour porpoise *Phocoena phocoena* in selected areas of the western Baltic Sea. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, **47**, 335-346.
- Helle, E., M. Olsson und S. Jensen (1976a). DDT and PCB levels and reproduction in ringed seal from the Bothnian Bay. *Ambio*, **5**, 188-189.
- Helle, E., M. Olsson und S. Jensen (1976b). PCB levels correlated with pathological changes in seal uteri. *Ambio*, **5**, 261-263.
- Hempel, G. (1978). North Sea fisheries and fish stocks: A review of recent changes. *Rapp. P. Réun. Cons. Int. Explor. Mer.*, **173**, 145-167.
- Henderson, R.J., N. Kalogeropoulos und M.N. Alexis (1994). The lipid composition of selected tissues from a Mediterranean monk seal, *Monachus monachus*. *Lipids*, **29**, 577-582.
- Hernandez, L.M., J. Gonzalez, M.C. Rico, M.A. Fernandez und A. Aranda (1988). Organochlorine and heavy metal residues in Falconiforme and Ciconiforme eggs (Spain). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 86-93.
- Holden, A.V. und K. Marsden (1969). Single-stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatogr.*, **44**, 481-492.
- Hummert, K., W. Vetter und B. Luckas (1995). Levels of alpha-HCH, lindane, and enantiomeric ratios of alpha-HCH in marine mammals from the northern hemisphere. *Chemosphere*, **31**, 3489-3500.

Hutzinger, O., S. Safe und V. Zitko (1974). The chemistry of PCB's, CRC Press, Boca Raton, Florida, 269 pp.

Hühnerfuss, H., J. Faller, W.A. König und P. Ludwig (1992). Gas chromatographic separation of the enantiomers of marine pollutants. 4. Fate of hexachlorocyclohexane isomers in the Baltic and North Sea. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2127-2133.

IOC (1993). Chlorinated Biphenyls in open ocean waters: sampling, extraction, clean-up and instrumental determination. Manuals and Guides, IOC, 34 pp.

Iwata, H., S. Tanabe, N. Sakai und R. Tatsukawa (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1080-1098.

Jensen, S. (1966). Report of a new chemical hazard. *New Sci.*, **32**, 612.

Kannan, N., G. Petrick, D. Schulz, J. Duinker, J. Boon, E.V. van Arnhem und S. Jansen (1991). A comparison between activated charcoals and multidimensional GC in the separation and determination of (non-*ortho* Cl substituted) toxic chlorobiphenyls. *Chemosphere*, **23**, 1055-1076.

Kannan, N., T.B.H. Reusch, D.E. Schulz-Bull, G. Petrick und J.C. Duinker (1995). Chlorobiphenyls: Model compounds for metabolism in food chain organisms and their potential use as ecotoxicological stress indicators by application of the metabolic slope concept. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1851-1859.

Karlson, P. (1980). Kurzes Lehrbuch der Biochemie. In: (Hrsg.). Thieme, Stuttgart, 445 pp.

Kato, Y., K. Haraguchi, K. Tomiyasu, H. Saito, Y. Masuda und R. Kimura (1996). Evidence that 3-methylsulfonyl metabolite of 2, 2', 4, 5, 5'-pentachlorobiphenyl is causative substance of induction of hepatic microsomal drug-metabolizing enzymes by the parent compounds in rats. *Organohalogen Compounds*, **28**, 513-516.

Kawai, S. und M. Fukushima (1981). Relation between the lipid composition and the concentrations of organochlorine compounds in the various organs of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). In: Studies on the levels of organochlorine compounds and heavy metals in the marine organisms, T. Fujiyama (Hrsg.). University of Ryukyus, Okinawa, Japan, 85-132.

Kawai, S., M. Fukushima, N. Miyazaki und R. Tatsukawa (1988). Relationship between lipid composition and organochlorine levels in the tissues of striped dolphin. *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 129-133.

Kinze, C.C. (1990). The harbour porpoise (*Phocoena phocoena* (L.)): Stock identification and migration patterns in Danish and adjacent waters. Ph. D. Thesis, University of Copenhagen.

Kinze, C.C. (1994). Schweinswal. In: Meeressäuger, D. Robineau, R. Duguy und M. Klima (Hrsg.). AULA-Verlag, Wiesbaden, 242-264.

- Kleinow, M.K., M.J. Melacon und J.J. Lech (1987). Biotransformation and induction: Implications for toxicity, bioaccumulation and monitoring of environmental xenobiotics in fish. *Environ. Health Perspect.*, **71**, 105-119.
- Kleivane, L., J.U. Skaare, A. Bjørge, E. de Ruiter und P.J.H. Reijnders (1994). Organochlorines in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from Scandinavian waters. Joint Session on Occurrence and effects of Contaminants in Marine Mammals ICES C.M. 1994/(E+N):5.
- Kleivane, L., J.U. Skaare, A. Bjørge, E. de Ruiter und P.J.H. Reijnders (1995). Organochlorine pesticide residue and PCBs in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) incidentally caught in Scandinavian waters. *Environ. Pollut.*, **89**, 137-146.
- Kock, K.-H. und H. Benke (1996). On the by-catch of harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) in German fisheries in the Baltic and the North Sea. *Arch. Fish. Mar. Res.*, **44**, 95-114.
- Kodavanti, P.R.S., T.R. Ward, J.D. McKinney und H.A. Tilson (1995). Increased [3H]phorbol ester binding in rat cerebellar granule cells by polychlorinated biphenyl mixtures and congeners: structure-activity relationships. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **130**, 104-148.
- Kodavanti, P.R.S., T.R. Ward, J.D. McKinney und H.A. Tilson (1996). Inhibition of microsomal and mitochondrial Ca^{2+} -sequestration in rat cerebellum by polychlorinated biphenyl mixtures and congeners: structure-activity relationships. *Arch. Toxicol.*, **70**, 150-157.
- Koopman, H.N., S.J. Iverson und D.E. Gaskin (1996). Stratification and age-related differences in blubber fatty acids of the male harbour porpoise (*Phocoena phocoena*). *J. Comp. Physiol. B*, **165**, 628-639.
- Kremer, H. (1991). Die deutsche Nord- und Ostseeküste eine Heimat für Kleinwale. *DGM-Mitteilungen*, **2**, 13-20.
- Kuiken, T. und M.G. Hartmann (1993). Cetacean pathology: dissection techniques and tissue sampling. ECS Workshop, Leiden.
- Kuiken, T., P.M. Bennett, C.R. Allchin, J.K. Kirkwood, J.R. Baker, C.H. Lockyer, M.J. Walton und M.C. Sheldrick (1994). PCBs, cause of death and body condition in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from British waters. *Aquat. Toxicol.*, **28**, 13-28.
- Letcher, R.J., R.J. Norstrom und D.C.G. Muir (1996). The bioaccumulation and metabolic formation of methyl sulfone PCB and 4,4'-DDE metabolites in the Polar Bear food chain. *Organohalogen Compounds*, **28**, 500-505.
- Lewis, D.F., V.C. Loannides und D.V. Parke (1986). Molecular dimensions of the substrate binding site of cytochrome P-448. *Biochem. Pharmacol.*, **35**, 2179-2185.
- Lick, R. (1994). Parasitologische Untersuchungen und Nahrungsanalysen von Kleinwalen deutscher Küstengewässer. In: 1. Zwischenbericht des BMBF-Projekt 03F0139A "Untersuchungen an Kleinwalen als Grundlage eines Monitorings", Forschungs- und Technologiezentrum Westküste der Universität Kiel.

- Lockyer, C.H., L.C. McConnell und T.D. Waters (1984). The biochemical composition of fin whale blubber. *Can. J. Zool.*, **62**, 2553-2562.
- Loonen, H. (1994). Bioavailability of chlorinated dioxins and furans in the aquatic environment. Ph. D. Thesis, University of Amsterdam.
- Lovelock, J.E. (1963). Electron absorption detectors and technique for use in quantitative and qualitative analysis by gas chromatography. *Anal. Chem.*, **35**, 460-465.
- Luckas, B. und U. Harms (1987). Characteristic levels of chlorinated hydrocarbons and trace metals in fish from coastal waters of North and Baltic Sea. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **29**, 215-225.
- Luckas, B., W. Vetter, P. Fischer, G. Heidemann und J. Plötz (1990). Characteristic chlorinated hydrocarbon patterns in the blubber of seals from different marine regions. *Chemosphere*, **21**, 13-19.
- Ludewig, S., H. Kruse und O. Wassermann (1993). Zur Toxizität polychlorierter Biphenyle (PCB) - Innenraumluftbelastung durch PCB-haltige dauerelastische Dichtungsmassen. *Gesundh.-Wes.*, **55**, 431-439.
- Martineau, D., P. Béland, C. Desjardins und A. Lagace (1987). Levels of organochlorine chemicals in tissues of beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence estuary, Quebec, Canada. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 137-147.
- Matthews, H.B. und R.L. Dedrick (1984). Pharmacokinetics of PCBs. *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **24**, 85 - 103.
- McFarland, V. und J.U. Clarke (1989). Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for a congener-specific analysis. *Environ. Health Perspect.*, **81**, 225-239.
- Melnikov, N.N. (1971). Chemistry of Pesticides. *Res. Rev.*, **36**, 26-67.
- Mohr, E. (1935). Historisch-zoologische Walfischstudien. Beiträge Heimatforschung Schleswig-Holstein, Hamburg, Lübeck. *Nordelbingen*, **11**, 335-393.
- Mohr, E. (1962). Ein Narwal in der Elbe bei Hamburg. *Natur Museum*, **12**, 231-234.
- Morena, P. (1993). Interactions of the German fisheries with small cetaceans in the North Sea: a preliminary survey. Rep. World Wide Fund for Nature (WWF), Bremen
- Moriarty, F. (1975). Exposure and residues. In: Organochlorine insecticides: Persistent organic pollutants, F. Moriarty (Hrsg.). Academic Press, London, New York, San Francisco, 29-72.
- Muir, D.C., R.J. Norstrom und M. Simon (1988). Organochlorine contaminants in arctic marine food chains: accumulation of specific polychlorinated biphenyls and chlordane related compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1071-1079.

- Muir, D.C.G., C.A. Ford, R.E.A. Stewart, T.G. Smith, R.F. Addison, M.E. Zinck und P. Béland (1990). Organochlorine contaminants in belugas, *Delphinapterus leucas*, from Canadian waters. *Can. Bull. Fish. Aquat. Sci.*, **224**, 165-190.
- Muir, D.C.G., C.A. Ford, N.P. Grift, R.E.A. Stewart und T.F. Bidleman (1992a). Organochlorine contaminants in narwhal (*Monodon monoceros*) from the Canadian Arctic. *Environ. Pollut.*, **75**, 307-316.
- Muir, D.C.G., R. Wagemann, B.T. Hargrave, D.J. Thomas, D.B. Peakall und R.J. Norstrom (1992b). Arctic marine ecosystem contamination. *Sci. Total Environ.*, **122**, 75-134.
- Mullin, M.D., C.M. Pochni, S. McCrindle, M. Romkes, S.H. Safe und L.M. Safe (1984). High-resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 468-476.
- Murk, A., D. Morse, J. Boon und A. Brouwer (1994). In vitro metabolism of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl in relation to ethoxyresorufin-O-deethylase activity in liver microsomes of some wildlife species and rat. *Eur. J. Pharmacol., Environ. Toxicol. Pharmacol. Sec.*, **270**, 253-261.
- Murphy, P.G. (1972). Sulphuric acid for the clean-up of animal tissues for analysis of acid stable hydrocarbon residues. *J. Americ. Organiz. Anal. Chem.*, **55**, 1360-1362.
- NAS (1979). Polychlorinated Biphenyls. Report prepared by the committee on the assessment of polychlorinated biphenyls in the environment, National Academy of Science, Washington D. C., 182 pp.
- Nebert, D.W. und F.J. Gonzalez (1987). P450 genes: structure, evolution and regulation. *Ann. Rev. Biochem.*, **56**, 945-993.
- Nebert, D.W., D.R. Nelson, M. Adesnik, M.J. Coon, R.W. Estbrook, F.J. Gonzalez, F.P. Guengerich, I.C. Gunsalus, E.F. Johnson, B. Kemper, W. Levin, I.R. Phillips, R. Sato und M.R. Waterman (1991). The P450 superfamily: update on new sequences, gene mapping and recommended nomenclature. *DNA and Cell Biology*, **10**, 1-14.
- Noegrohati, S. und W.E. Hammers (1992). Regression models for octanol-water partition coefficients, and for bioconcentration in fish. *Toxicol. Environ. Chem*, **34**, 155-173.
- Norstrom, R.J., D.C.G. Muir, C.A. Ford, M. Simon, C.R. Macdonald und P. Béland (1992). Indications of P-450 monooxygenase activities in Beluga (*Delphinapterus leucas*) and Narwhal (*Monodon monoceros*) from patterns of PCB, PCDD and PCDF accumulation. *Mar. Environ. Res.*, **34**, 267-272.
- Norstrom, R.J. und D.C.G. Muir (1994). Chlorinated hydrocarbon contaminants in arctic marine mammals. *Sci. Total Environ.*, **154**, 107-128.
- Oehme, M., M. Schlabach und I. Boyd (1995). Polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofurans and coplanar biphenyls in antarctic fur seal blubber. *Ambio*, **24**, 41-46.
- Oesch, F. (1994). Fremdstoffmetabolismus. In: Lehrbuch der Toxikologie, H. Marquardt Schäfer, S. G. (Hrsg.). Wissenschaftsverlag, Mannheim, 68-93.

- Olie, K., P.C. Slot und H. Wever (1989). Decomposition of octachlorodibenzofuran and formation of the hepta congeners during GLC analysis. *Chemosphere*, **19**, 103-108.
- Olsson, M., B. Karlsson und E. Ahnland (1994). Diseases and environmental contaminants in seals from the Baltic and the Swedish west coast. *Sci. Total Environ.*, **154**, 217-227.
- Ottar, B. (1981). The transfer of airborne pollutants to the Arctic region. *Atmos. Environ.*, **15**, 1439-1445.
- Parrish, C.C. (1987). Separation of aquatic lipid classes by Chromarod thin-layer chromatography with measurement by Iatroscan flame ionization detection. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, **44**, 722-731.
- Petersen, G., M.S. John, A. Rimek und R. Schneider (1995). Comparison of chlorobiphenyl congener and pesticide concentrations in cod tissues in relation to their lipid class composition. Rep. ICES C. M. E:14 Ref. G, J.
- Petrick, G., D.E. Schulz und J.C. Duinker (1988). Clean-up of environmental samples by high-performance liquid chromatography for analysis of organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr.*, **435**, 241-248.
- Quintanilla-Lopez, J.E. und R. Lebron-Aguilar (1992). Comparative study of clean-up and fractionation methods for the determination of organochlorine pesticides in lipids by gas chromatography. *J. Chromatogr.*, **591**, 303-311.
- Rappe, C., H.R. Buser, D.L. Stalling, L.M. Smith und R.C. Dougherty (1981). Identification of polychlorinated dibenzofurans in environmental samples. *Nature*, **292**, 542-526.
- Reijnders, P.J.H. (1986). Reproductive failure in common seals feeding on fish from polluted coastal waters. *Nature*, **324**, 456-457.
- Reijnders, P.J.H. (1992). Harbour porpoises *Phocoena phocoena* in the North Sea: Numerical responses to changes in environmental conditions. *Netherl. J. Aquat. Ecol.*, **26**, 75-85.
- Reijnders, P.J.H. und E.M. de Ruiter-Dijkman (1995). Toxicological and epidemiological significance of pollutants in marine mammals. In: Whales, seals, fish and man, A. S. Blix, L. Walløe und Ø. Ulltang (Hrsg.). Elsevier Science B. V., 575-587.
- Robineau, D. und M. Klima (1994). Diagnose der Ordnung Cetacea. In: Meeressäuger, D. Robineau, R. Duguy und M. Klima (Hrsg.). AULA-Verlag, Wiesbaden, 16-30.
- Ross, P.S., R.L. De Swart, H.H. Timmerman, P.J.H. Reijnders, J.G. Vos, H. van Loveren und A.D.M.E. Osterhaus (1996). Suppression of natural killer cell activity in harbour seals (*Phoca vitulina*) fed Baltic Sea herring. *Aquat. Toxicol.*, **34**, 71-84.
- Rozemeijer, M.J.C., J.P. Boon, P. Duiven, J. van der Meer, J.S.J. van de Sant, C. Swennen, A.J. Murk, J.H.J. van den Berg, M. Feller, A. Brouwer und J.H. Koeman (1992). The effect of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl and Clophen A50 on the hepatic monooxygenase system of Eider ducklings (*Somateria mollissima*) with indications for structure-related biotransformation of CB congeners. *Mar. Environ. Res.*, **34**, 207-213.

- Sachs, L. (1992). Angewandte Statistik, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 846 pp.
- Safe, S., S. Bandiera, T. Sawyer, L. Robertson, L. Safe, A. Parkinson, P.E. Thomas, D.E. Ryan, L.M. Reik, W. Levin, M.A. Denomme und T. Fujita (1985). PCBs: structure-function relationships and mechanism of action. *Environ. Health Perspect.*, **60**, 47-56.
- Safe, S. (1987). PCBs and human health. In: PCBs: Mammalian and environmental toxicology, S. Safe und O. Hutzinger (Hrsg.). Springer-Verlag, Heidelberg, 133-145.
- Safe, S. (1990). Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Crit. Rev. Toxicol.*, **21**, 51-88.
- Safe, S. (1994). Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Crit. Rev. Toxicol.*, **24**, 87-149.
- Safe, S. und O. Hutzinger (1990). PCDDs and PCDFs: Sources and environmental impact. In: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and -furans (PCDDs/PCDFs): Sources and environmental impact, epidemiology, mechanisms of action, health risks., S. Safe, O. Hutzinger und T. A. Hill (Hrsg.). Springer-Verlag, Berlin, 1-20.
- Safe, S.H., T. Gasiewicz. und W.J.P. (1990). Mechanism of Action. In: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and -furans (PCDDs/PCDFs): Sources and environmental impact, epidemiology, mechanisms of action, health risks., S. Safe, O. Hutzinger und T. A. Hill (Hrsg.). Springer-Verlag, Berlin, 61-91.
- Sagunski, H. und G. Perger (1994). Biozide. In: Lehrbuch der Toxikologie, H. Marquardt und S.G. Schäfer (Hrsg.). Wissenschaftsverlag, Mannheim, 439-480.
- Salata, G.G., T.L. Wade, J.L. Sericano, J.W. Davis und J.M. Brooks (1995). Analysis of Gulf of Mexico bottlenose dolphins for organochlorine pesticides and PCBs. *Environ. Pollut.*, **88**, 167-175.
- Schmidt, H. und G. Schulz (1881). Über Benzidin (α -di-amidodiphenyl). *Liebigs Ann. Chem.*, **207**, 320-323.
- Schmidt, G.H. (1986). Pestizide und Umweltschutz, Vieweg Verlag, 466 pp.
- Schomburg, G. (1987). Gaschromatographie. Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 160 pp.
- Schultz, W. (1970). Über das Vorkommen von Walen in der Nord- und Ostsee (Ord. Cetacea). *Zoologischer Anzeiger*, **185**, 172-264.
- Schulz, D.E., G. Petrick und J.C. Duinker (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 852-859.

Schulz, D.E. (1990). Chlorbiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee - Zur Problematik der Bestimmung und Aufarbeitung von Chlorbiphenylen. Doktorarbeit, Institut für Meereskunde an der Universität Kiel.

Schulz-Bull, D.E., G. Petrick, N. Kannan und J.C. Duinker (1995). Distribution of individual chlorobiphenyls (PCB) in solution and suspension in the Baltic Sea. *Mar. Chem.*, **48**, 245-270.

Schulz-Bull, D.E., G. Petrick, R. Bruhn und J.C. Duinker (im Druck). Chlorobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantic, a contribution to the second IOC contaminants baseline study. *Mar. Chem.*.

Schulze, G. (1996). Die Schweinswale, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 191 pp.

Sericano, J.L., T.L. Wade, A.M. El-Husseini und J.M. Brooks (1992). Environmental significance of the uptake and depuration of planar PCB congeners by the American oyster (*Crassostrea virginica*). *Mar. Pollut. Bull.*, **24**, 537-543.

Siebert, U., H. Benke, G. Schulze und R.P. Sonntag (1996). Über den Zustand der Kleinwale. In: Warnsignale aus der Ostsee, J. L. Lozán, R. Lampe, W. Matthäus, E. Rachor, H. Rumohr und H. von Westernhagen (Hrsg.). Parey Buchverlag, Berlin, 242-248.

Sipes, I.G. und R.G. Schnellmann (1987). Biotransformation of PCBs: Metabolic pathways and mechanisms, Sipes, I.G. und R.G. Schnellmann (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, 97-110 pp.

Skora, K.E., I. Pawliczka und M. Klinowska (1988). Observations of the harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) on the Polish Baltic coast. *Aquat. Mamm.*, **14**, 113-119.

Sleiderink, H.M., I. Oostingh, A. Goksøyr und J.P. Boon (1995). Sensitivity of cytochrome P450 1A induction in dab (*Limanda limanda*) of different age and sex as a biomarker for environmental contaminants in the southern North Sea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, 423-430.

Smith, G.J.D. und G.E. Gaskin (1974). The diet of harbour porpoise (*Phocoena phocoena* (L.)) in coastal waters of Eastern Canada, with special reference to the Bay of Fundy. *Can. J. Zool.*, **52**, 777-782.

Sokal, R.R. und F.J. Rohlf (1995). Biometry, W. H. Freeman and Company, New York, 887 pp.

Sonntag, R.P. und R. Lick (1995). Untersuchungen zur Populationsdynamik und Biologie von Kleinwalen in deutschen Gewässern. In: 2. Zwischenbericht des BMBF-Projekt 03F0139A "Untersuchungen an Kleinwalen als Grundlage eines Monitorings, Forschungs- und Technologiezentrum Westküste der Universität Kiel.

Staats de Yane's, G. (1996). Composition of PCB mixtures in different organs of the harbour seal (*Phoca vitulina*). *Organohalogen Compounds*, **29**, 70-75.

Storr-Hansen, E. und H. Spliid (1993a). Coplanar polychlorinated biphenyl congener levels and patterns and the identification of separate populations of harbor seals (*Phoca vitulina*) in Denmark. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 44-58.

- Storr-Hansen, E. und H. Spliid (1993b). Distribution patterns of Polychlorinated Biphenyl congeners in harbor seal (*Phoca vitulina*) tissues: statistical analysis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **25**, 328-345.
- Subramanian, A., S. Tanabe und R. Tatsukawa (1988). Use of organochlorines as chemical tracers in determining some reproductive parameters in Dall's porpoise *phocoenoides dalli*. *Mar. Environ. Res.*, **25**, 161-174.
- Tanabe, S., H. Tanaka, K. Maruyama und R. Tatsukawa (1981a). Ecology and bioaccumulation of *Stenella coeruleoalba* - Elimination of chlorinated hydrocarbons from mother striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) through parturition and lactation. In: Studies on the levels of organochlorine compounds and heavy metals in the marine organisms, T. Fujiyama (Hrsg.). University of Ryukyus, Okinawa, 115-121.
- Tanabe, S., R. Tatsukawa, H. Tanaka, K. Maruyama, N. Miyazaki und T. Fujiyama (1981b). Distribution and total burdens of chlorinated hydrocarbons in bodies of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). *Agricul. Biolog. Chem. (Tokyo)*, **45**, 2569-2578.
- Tanabe, S., R. Tatsukawa, K. Maruyama und N. Miyazaki (1982). Transplacental transfer of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides from the pregnant striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*) to her fetus. *Agricul. Biolog. Chem. (Tokyo)*, **46**, 1249-1254.
- Tanabe, S. (1988). PCB problems in the future: foresight from current knowledge. *Environ. Pollut.*, **50**, 5-28.
- Tanabe, S., S. Watanabe, H. Kan und R. Tatsukawa (1988). Capacity and mode of PCB metabolism in small cetaceans. *Mar. Mamm. Sci.*, **4**, 103-124.
- Tanabe, S. und R. Tatsukawa (1991). Persistent organochlorines in marine mammals. In: Organic contaminants in the environment - Environmental pathways & effects, K. C. Jones (Hrsg.). Elsevier Science Publishers LTD, London, New York, 275-289.
- Tanabe, S., J.-K. Sung, D.-Y. Choi, N. Baba, M. Kiyota, K. Yoshida und R. Tatsukawa (1994). Persistent organochlorine residues in northern fur seal from the Pacific coast of Japan since 1971. *Environ. Pollut.*, **85**, 305-314.
- Teilmann, J. und R. Dietz (1995). Status of the harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) in Greenland. Rep. Greenland Environmental Research Institute
- Teilmann, J. (1995). Status of the harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) in Danish waters. Rep. Int. Whal. Commn. SC/47/SM46.
- Thier, H.-P. und H. Frehse (1986). Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 325 pp.
- Tiedemann, R., J. Harder, C. Gmeiner und E. Haase (1996). Mitochondrial DNA sequence pattern of harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the North and the Baltic Sea. *Zeitschrift für Säugetierkunde*, **61**, 104-111.

Verwey, J. und W.J. Wolff (1981). The common or harbour porpoise (*Phocoena phocoena*). In: Marine mammals of the Wadden Sea. Final Report of the 'Marine Mammals' section of the Wadden Sea working group., P.J.H. Reijnders und W.J. Wolff (Hrsg.). Stichting Veth. tot. Steun. aan Waddenonderzoek, Leiden, 51-58.

Vetter, W., B. Luckas, G. Heidemann und K. Skirnisson (1996). Organochlorine residues in marine mammals from the Northern hemisphere - A consideration of the composition of organochlorine residues in the blubber of marine mammals. *Sci. Total Environ.*, **186**, 29-39.

Walker, C.H. (1975). Variations in the intake and elimination of pollutants. In: Organochlorine insecticides: persistent organic pollutants, F. Moriarty (Hrsg.). Academic Press, New York, 73-130.

Watanabe, S., T. Shimada, S. Nakamura, N. Nishiyama, N. Yamashita, S. Tanabe und R. Tatsukawa (1989). Specific profile of liver microsomal cytochrome P-450 in dolphin and whales. *Mar. Environ. Res.*, **27**, 51-65.

Wells, D.E. und I. Echarri (1992). Determination of individual chlorobiphenyls (CBs), including non-ortho, and mono-ortho chloro substituted CBs in marine mammals from Scottish waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 75-97.

Wells, D.E., L.A. Campbell, H.M. Ross, P.M. Thompson und C.H. Lockyer (1994). Organochlorine residues in harbour porpoise and bottlenose dolphins stranded on the coast of Scotland, 1988-1991. *Sci. Total Environ.*, **151**, 77-99.

Westgate, A. und D. Johnston (1995). Regional differences in organochlorine and heavy metal contaminants in western North Atlantic harbour porpoises, (*Phocoena phocoena*). Rep. Int. Whal. Commn., Small Cetacean Sub-Committee SC/47/SM 20.

Westgate, A.J., D.C.G. Muir, D.E. Gaskin und C.S. Kingsley (im Druck). Concentrations and accumulation patterns of organochlorine contaminants in the blubber of harbour porpoises, *Phocoena phocoena*, from the coast of Newfoundland, the Gulf of St. Lawrence and the Bay of Fundy/Gulf of Maine. *Environ. Pollut.*.

White, R.D., M.E. Hahn, W.L. Lockhart und J.J. Stegeman (1994). Catalytic and immunochemical characterization of hepatic microsomal cytochromes P450 in beluga whale (*Delphinapterus leucas*). *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **126**, 45-57.

Zar, J.H. (1984). Biostatistical Analysis, Prentice-Hall International, London, 550 pp.

Zorge, J.A., V.W.J. H., R.M.C. Theelen, K. Olie und M. Van den Berg (1989). Assessment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by use of toxicity equivalency factors (TEF). *Chemosphere*, **19**, 1881-1895.

Anhang

Abkürzungen

ALC	Aliphatische Alkohole
Alpha	α -HCH
AMPL	Aceton-mobile Polarlipide
B	Blut
CB	Chlorbiphenyle, chlorierte Biphenyle
CRM 349	Standardreferenzmaterial Kabeljauleberöl (Community Bureau of Reference)
DDE	p,p'-DDE, Dichlordiphenyl-dichlorethen
DDD	p,p'-DDD, Dichlordiphenyl-dichlorethan
DDT	p,p'-DDT, Dichlordiphenyl-trichlorethan
Dioxine	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
ECD	Elektroneneinfang-Detektor
FFA	Freie Fettsäuren
FID	Flammenionisationsdetektor
Furane	Polychlorierte Dibenzofurane
GC	Gaschromatographie
Gamma	γ -HCH
G	Gehirn
Gr	Grönland
HC	Aliphatische Kohlenwasserstoffe
HCB	Hexachlorbenzol
α -HCH	1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan. (aaeeee)
β -HCH	1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan. (eeeeee)
γ -HCH	1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan. (aaaaee)
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
KET	Ketone
L	Leber
LM	Lösungsmittel
m	männlich
MA	Mageninhalt
MDGC	Multidimensionale Gaschromatographie
Max	Maximum
Mi	Muttermilch
Min	Minimum
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
N	Nordsee
n	Anzahl
NWG	relative Nachweisgrenze
O	Ostsee
o-Cl	ortho-Chloratome
PAH	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PL	Phospholipide
TLC-FID	Dünnschichtchromatographie-Flammenionisationsdetektor
RF	Responsefaktor
RRT	Relative Retentionszeit
RT	Retentionszeit
Sp	Speck
ST	Sterole
Stabwn.	Standardabweichung
sub.	subadult
TEF	Toxizitätsfaktoren
TEQ	Toxizitätsäquivalente
Temp.	Temperatur
TG	Triglyceride
vic. H	vicinale Wasserstoffatome
w	weiblich
WE	Wachsester
WF	Wiederfindungsrate

Anhang

Tabelle A1.: Allgemeine Daten der untersuchten Schweinswale und Seehunde.

Tier-Nr.	Seegebiet	Geschlecht	Alter geschätzt bestimmt	Alter bestimmt (J)	Länge (mm)	Gewicht (kg)	Speckdicke			Ernährungs- zustand	Reproduktion	Fundart	Fundort	Funddatum			
							M31	M32	M33								
															gut = 1	laktierend = l	Beifang = 1
															mäßig = 2	nichtlakt. = nl	Strandfund = 2
						schlecht = 3			trächtig = tr	geschossen = 3							
Schweinswale																	
6	2	2	subadult		991	17.0	18	18	18	2		2	Damp	28.08.1995			
17	1	2	adult	8	1535	39.7	14	13	11	-	nl	2	Sylt	16.08.1995			
20	2	1	subadult	2	1268	31.4	26	21	18	2		1	Maasholm	09.10.1995			
21	1	2	neonat	0	825	10.2	15	18	19	-		2	St. Peter Ording	08.07.1995			
22	2	2	subadult	3	1290	28.5	21	19	25	2		2	Wallnau	20.09.1995			
29	2	2	subadult	1	1198	25.7	33	35	30	1			Fehmarn	05.11.1995			
30	1	2	subadult	1.5	1162	24.5	19	20	20	1			Friedrichskoog	10.1995			
57	2	1	adult	-	1377		23	24	24	2		2	bei Neustadt	19.12.1995			
799	3	1	subadult	2	1320	37.5				-		3	Nuuk	01.09.1995			
802	3	1	adult	4	1385	42				-		3	Nuuk	01.09.1995			
804	3	1	adult	12	1410	48				-		3	Nuuk	04.09.1995			
805	3	2	adult	4	1450	40				-	tr,l	3	Nuuk	01.09.1995			
810		2	subadult	0	1030	21				-		3	Nuuk	04.09.1995			
813	3	2	subadult	2	1240	37.5				-		3	Nuuk	01.09.1995			
816	3	1	subadult	1	1220	34.5				-		3	Nuuk	01.09.1995			
817	3	2	adult	4	1500	54				-	tr,l	3	Nuuk	01.09.1995			
819	3	2	subadult	1	1230	33				-		3	Nuuk	04.09.1995			
820	3	2	adult	12	1550	60				-	l	3	Nuuk	04.09.1995			
822	3	2	adult	5	1630	49				-	tr,l	3	Paamiut	31.08.1995			
18133	2	2	subadult	3	1280	36.5	24	21	24	1		1	Maasholm	02.11.1995			
18134	2	1	subadult	2	1200	27.5	20	20	20	1		1	Maasholm	01.11.1995			
18236	1	2	subadult	2	1040	25.4	29	24	35	1		1	Helgoland	03.01.1994			
18237	1	1	subadult	3	1212	31.9	35	30	23	1			Sylt	01.04.1994			
18238	1	2	subadult	1	949	19.1	27	26	36	1			Sylt	02.02.1994			
18241	1	2	subadult	1	1190		30	31	32	1		2	St. Peter Ording	29.04.1994			
18247	2	1	subadult	3	1340	41.1	32	28	26	1		1	Maasholm	01.06.1994			
18263	2	1	subadult	1.5	1140	22.6	18	25	19	2		2	Travemünde	07.07.1994			
18271	1	1	neonat	0	690	5.9	12	11	13	-		2	Sylt	08.06.1994			
18276	1	1	neonat	0	770					-		2	Sylt	21.06.1994			
18281	1	2	subadult	2.5	1271	25.2	8	9	8	3		2	Sylt	19.06.1994			
18287	1	2	adult	9	1461	54.0	26	22	31	1	nl	2	Hörnum	01.06.1994			
18289	2	2	subadult	2.5	1246	31.8	24	21	31	1		1	Heiligenhafen	13.07.1994			
18297	2	2	adult	13	1590	78.0	20	15	17	2	tr,l	1	Dänisch.Nienhof	20.07.1994			
18298	2	1	Foetus		750	8.0	15	18	13	-			Dänisch.Nienhof	20.07.1994			
18381	1	1	neonat	0	825	9.5	14	15	13	-		1	Sylt	16.07.1994			
18404	1	1	neonat	0	904	15.7	19	18	16	-		2	Sylt	8.1994			
18436	2	1	subadult	1	1071	25.7	30	28	27	1		1	Breitgrund	18.09.1994			
18486	2	1	subadult	1	1062	22.0	28	26	30	1		1	Laboe	19.09.1994			
18491	1	2	subadult	1	995	20.5	32	34	33	1		1	Sylt	26.09.1994			
18494	2	1	subadult	2	1232	32.0	29	27	25	1		1	Breitgrund	09.11.1994			
18552	2	2	adult	12	1580	50.4	15	14	17	3	l	1	Breitgrund	01.12.1994			
18682	1	1	subadult	2	1120	20.2	20	19	16	2			Sylt	10.02.1995			
18683	1	1	subadult		1287	32.0	20	18	13	2		2	Sylt	21.11.1994			
18736	1	2	subadult	1	1005	21.0	34	35	43	1			Sylt	04.03.1995			
18742	1	2	adult	13	1532		17	16	25	3	-	2	Büsum	20.12.1994			
18744	2	2	subadult	1.5	1247	36.1	38	40	50	1		1	Langballig	26.04.1995			
18772	1	2	subadult	2	1049	22.0	25	27	32	1			Sylt	06.05.1995			
18773	1	2	neonat	0	731	4.7	13	11	15	-			Sylt	02.06.1995			
18775	2	1	subadult	2	1243	30.0	27	28	27	1		2	Scharbeutz	24.05.1995			
18783	1	2	adult	10	1515	65.5	27	26	28	1	tr,l	2	Sylt	08.05.1995			
18784	1	1	Foetus		685	5.5	11	14	14	-			Sylt	08.05.1995			
18831	1	2	neonat	0	681	5.6	21	20	22	-		2	Sylt	11.06.1995			
18846	2	1	subadult	2.5	1280	35.7	28	27	16	-		1	westl. Ostsee	12.05.1995			
18857	1	2	adult	7.5	1474	44.0				-	l	2	Sylt	07.07.1995			
18865	1	1	adult	16	1335	36.0	11	14	9	3		2	Amrum	18.07.1995			
18866	1	2	adult	15	1545	35.6	10	8	10	3	l	2	Sylt	23.07.1995			
18868	1	2	adult	15	1529	47.4	13	12	11	3	l	2	Pellworm	7.1995			
B 61/95	2	2	subadult	1.5	1115	26.5	21	17	29	1		1	ördl. Warnemuenc	23.05.1995			
B 87/93	2	1	subadult	1.5	1270	37.0	30	27	29	1		1	Prerow	09.12.1993			
B 89/95	2	2	subadult	2	1190	26.5	16	14	12	3		1	Hiddensee	29.09.1995			
Seehunde																	
18891	1	1	10-15	18	1640	66.5						2	Sylt	23.05.1995			
18892	1	2	6-10	16	1500	69.5						2	Amrum	07.06.1995			
18893	1	2	10	20	1630	87						2	Sylt	29.06.1995			
18908	1	2	5	4	1440	60						2					
18909	1	2	3-4	3	1295	39.5						2	Föhr	28.02.1995			
18936	1	1	diesjährig	0	1040	19.5						2	Sylt	05.09.1995			
18954	1	1	10-15	12	1600	71						2	Föhr	10.09.1995			
18955	1	1	15-20	16	1600	75						2	Sylt	09.08.1995			

Abb.: M1: Speckdicke hinter der Finne, M32: aus der Seite, auf Höhe der Finne, M3: von der Bauchseite

Anhang

Tabelle A2: Probenliste

Tier-Nr.	Blut	Gehirn	Leber	Speck	Mageninhalt	Muttermilch	mit MDGC untersucht
Schwemschale							
6				x			
17				x			
20				x			
21				x			
22				x			x
29				x			x
30				x			
57				x			
799				x			
802		x	x	x	x		x
804				x			x
805				x			
810		x	x	x	x		x
813				x			x
816		x	x	x	x		x
817				x			x
819				x			x
820				x			
822		x	x	x	x		x
18133				x			
18134				x			
18236				x			x
18237				x			
18238				x			
18241				x			
18247	x	x	x	x			
18263				x			
18271		x	x	x			x
18276		x	x	x			x
18281	x	x	x	x			x
18287	x	x	x	x			x
18289	x	x	x	x			x
18297	x	x	x	x			x
18298		x	x	x			x
18381				x			x
18404				x			x
18436				x			x
18486				x			x
18491				x			
18494	x	x	x	x			x
18552	x	x	x	x		x	x
18682	x	x	x	x			x
18683				x			x
18736				x			
18742				x			
18744	x	x	x	x			x
18772				x			x
18773				x			x
18775				x			
18783				x			
18784	x	x	x	x			x
18831		x	x	x			x
18846				x			x
18857				x			
18865	x	x	x	x			x
18866				x			x
18868				x			x
B 61/95				x			
B 87/93				x			x
B 89/95				x			x
Seehunde							
18891				x			
18892				x			
18893				x			x
18908				x			x
18909				x			x
18936				x			x
18954				x			
18955				x			

Anhang

Tabelle A3: Zusammensetzungen der verwendeten Standards.

erw. quant. Standard		erw. Kiel-Standard II		Pestizid-Standard	
CB-Nr.	pg/µl	CB-Nr.	pg/µl	Pestizid	pg/µl
18	1.25	8	1.75	HCB	23.05
16	1.04	18	1.20	α- HCH	6.80
26	1.04	31	1.06	β- HCH	5.60
31	1.04	28	0.46	γ- HCH	3.95
28	1.04	52	0.86	DDE	5.95
52	0.90	49	1.21	DDD	3.70
49	1.04	44	1.07	DDT	8.70
44	1.04	44	1.24		
66	1.04	66	0.55		
60	1.04	95	0.57		
56	1.24	101	0.93		
101	0.96	110	1.11		
110	1.04	149	1.21		
77	1.04	118	0.85		
151	0.77	114	1.00		
149	1.04	153	0.84		
118	0.90	138	1.38		
153	1.04	183	1.03		
132	0.99	174	0.94		
105	1.04	177	0.95		
138	1.44	180	1.63		
160	1.04	170	1.34		
129	1.04	198	0.93		
187	0.83	207	0.93		
183	1.04	194	1.26		
128	0.75				
202	1.04				
156	1.04				
173	1.09				
157	0.80				
180	1.04				
169	1.04				
170	0.72				
194	0.65				

Anhang

Tabelle A4: CB- und Pestizidgehalte (pmol/g Lipid) in Blut-, Gehirn-, Leber-, Speck-, Mageninhalt-Muttermilchproben verschiedener Schweinswale (allgemeine Daten s. Tabelle A1).

	802 Mageninhalt	802 Gehirn	802 Leber	802 Speck	810 Mageninhalt	810 Gehirn	810 Leber	810 Speck	816 Mageninhalt	816 Gehirn	816 Leber	816 Speck
Lipidgehalt (%)	7.8	12.4	20.9	96.5	12.1	9.6	11.1	98.4	9.5	15.1	8	94.1
52	10.32	30.35	62.48	435.47	6.98	13.11	71.48	302.04	6.56	10.13	79.07	191.05
44	5.78	2.41	7.32	< 0.37	3.67	3.88	17.66	81.53	4.35	2.79	12.96	39.92
74	5.51	2.84	14.00	103.00	3.25	4.19	20.03	70.15	2.46	3.97	23.61	64.51
70	4.33	< 0.35	< 0.35	< 0.35	2.64	1.12	< 0.35	< 0.35	3.31	< 0.35	< 0.35	< 0.35
66/95	13.96	33.57	76.52	431.49	8.22	20.17	81.68	449.66	7.61	10.79	100.92	287.29
66	4.84	1.88	5.13	28.93	2.57	3.61	12.78	25.12	2.47	1.57	13.53	28.89
95	9.63	31.89	71.93	405.60	5.92	18.96	78.41	427.17	5.41	9.39	88.81	261.43
91	1.37	3.82	< 0.26	49.62	1.09	2.15	8.98	82.40	0.52	1.87	7.99	32.29
92	6.04	16.81	35.26	227.96	4.00	7.84	37.18	199.13	4.10	4.88	45.75	135.31
90/101	8.23	12.71	31.06	194.66	5.48	15.62	78.09	439.59	6.24	9.83	74.56	238.65
99	10.30	34.23	77.57	484.69	6.04	11.32	66.82	320.77	6.99	9.65	74.93	216.31
97	1.32	1.72	4.80	33.03	0.82	1.03	3.96	28.90	1.07	0.61	3.53	13.92
136	1.58	6.05	12.08	135.88	0.56	2.86	10.14	53.35	0.53	1.65	10.96	46.97
110	2.41	1.94	6.79	45.86	2.07	2.88	12.60	67.75	2.21	1.00	6.58	30.53
82/151	7.11	26.11	48.24	399.27	4.26	10.23	55.66	268.36	4.47	7.01	56.53	171.08
107	< 0.28	< 0.28	< 0.28	36.91	0.58	0.53	< 0.28	9.58	< 0.28	< 0.28	< 0.28	7.78
123/149	10.63	49.76	120.30	803.91	6.66	19.36	96.70	484.10	6.73	13.17	105.42	302.57
149	9.99	49.76	120.30	803.91	5.73	19.36	96.70	484.10	5.79	13.17	105.42	302.57
123	0.70	< 0.15	< 0.15	< 0.15	1.03	< 0.15	< 0.15	< 0.15	1.04	< 0.15	< 0.15	< 0.15
118	12.62	21.81	51.00	307.33	8.13	15.41	86.05	400.22	9.43	11.57	110.52	306.52
146	7.88	26.26	43.18	307.80	4.14	10.13	66.02	265.41	4.51	8.40	70.21	198.27
153	24.18	62.43	177.41	1247.30	13.82	27.20	140.30	711.94	13.99	17.93	166.61	499.91
105/132	2.51	8.51	26.73	147.97	2.73	6.24	21.94	123.19	1.42	3.69	15.62	89.41
132	1.19	7.12	22.66	133.40	1.52	4.17	14.21	99.15	0.79	2.31	10.28	62.55
105	1.32	1.39	4.07	14.57	1.21	2.07	7.73	24.04	0.63	1.37	5.34	26.86
141	2.13	1.04	2.50	16.79	1.51	1.71	9.54	42.00	1.54	0.98	8.11	22.95
179	0.74	3.77	10.06	63.47	0.39	1.61	8.64	39.19	0.40	1.02	7.75	22.25
130	1.05	2.81	9.05	54.52	1.42	1.27	6.70	29.07	0.77	1.01	7.21	23.30
137/176	1.16	3.07	8.71	58.94	0.84	1.68	8.57	74.90	0.88	1.22	8.43	29.71
138	17.66	57.94	144.01	1079.93	10.17	23.85	135.38	650.56	10.83	16.17	143.55	439.87
158	1.60	4.84	10.69	89.95	0.81	1.89	10.74	54.41	0.96	1.24	10.74	65.20
129/178	1.56	5.38	12.00	78.22	0.60	2.41	12.89	46.08	0.88	1.41	12.04	30.25
129	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.08
178	1.56	5.38	12.00	78.22	0.60	2.41	12.89	46.08	0.88	1.41	12.04	30.25
175	0.00	0.81	1.76	11.43	0.23	0.28	1.69	3.93	< 0.15	< 0.15	1.64	3.53
187	6.73	30.52	71.86	454.19	3.82	13.22	75.20	273.51	3.95	8.64	71.02	185.83
183	1.42	6.43	15.24	93.44	0.85	2.87	15.66	50.40	0.86	1.46	14.54	35.79
128	1.40	3.43	10.59	61.00	0.87	1.97	13.52	47.53	0.88	1.34	13.90	31.71
185	0.18	0.49	< 0.10	6.21	< 0.10	< 0.10	1.86	2.24	n.a.	0.11	1.23	< 0.10
174	2.07	9.88	17.84	131.71	1.33	4.48	20.46	95.64	1.41	3.23	19.58	62.64
177	1.11	6.27	12.50	85.40	0.64	1.94	11.95	40.18	0.41	1.56	14.12	33.76
156/171/202	0.53	2.69	6.90	34.19	0.31	1.25	6.02	21.03	0.19	0.72	6.17	13.88
156	0.57	< 0.08	< 0.08	< 0.08	0.33	0.21	0.84	2.91	0.20	0.09	0.86	2.66
171	< 0.08	1.70	4.36	22.24	< 0.08	0.66	3.43	12.25	< 0.08	0.31	3.02	7.14
202	< 0.08	0.91	2.35	10.95	< 0.08	0.36	1.74	5.51	< 0.08	0.31	2.28	3.91
201	0.29	1.05	2.52	7.09	0.27	0.83	3.19	12.03	0.23	0.42	3.00	7.55
172	0.26	0.99	2.01	10.80	0.20	0.69	4.29	12.30	0.22	0.47	3.71	9.51
197	0.83	1.01	0.56	36.24	0.90	1.00	0.77	58.80	1.12	1.07	0.53	22.80
180	3.36	18.96	40.63	245.41	1.94	7.93	48.41	133.88	2.00	5.21	43.09	96.83
193	0.15	1.70	3.86	18.22	0.15	0.62	3.99	10.57	0.15	0.41	3.69	7.60
191	< 0.09	0.35	< 0.09	1.95	< 0.09	< 0.09	0.25	1.33	< 0.09	0.14	0.60	0.73
170	1.81	10.15	18.53	141.76	1.04	5.15	26.11	69.67	1.01	3.05	20.75	47.20
199	0.51	4.28	10.06	42.31	0.30	2.11	13.06	21.32	0.29	1.56	10.34	16.63
196/203	0.48	2.94	4.91	25.21	0.25	2.47	9.22	13.95	0.26	1.18	7.16	10.46
189	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12
195/208	< 0.11	0.44	< 0.11	< 0.11	< 0.11	0.21	1.39	< 0.11	< 0.11	0.14	1.15	1.50
194	0.32	1.59	4.14	18.57	0.31	1.46	6.61	12.17	0.25	0.82	5.25	8.90
ΣCB	194	574	1336	9063	121	278	1428	6659	123	187	1511	4405
HCB	47.96	106.57	251.29	552.48	22.68	137.49	580.65	1398.23	28.48	85.88	593.54	610.89
DDE	74.65	311.70	688.39	6240.54	40.97	129.99	810.55	4486.50	47.15	82.94	802.80	2731.59
DDD	16.05	47.63	346.33	1606.50	8.77	25.03	529.36	n.a.	23.18	n.a.	415.70	1406.49
DDT	n.a.	n.a.	n.a.	1810.91	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1022.94
α-HCH	52.60	1075.07	43.50	163.86	56.28	1000.18	260.92	n.a.	< 0.1	n.a.	221.59	473.23
γ-HCH	7.26	2.47	12.29	67.06	4.67	6.00	130.00	n.a.	10.53	n.a.	77.63	188.10

Anhang

Fortsetzung Tabelle A4

	822 Mageninhalt	822 Gehirn	822 Leber	822 Speck	18247 Blut	18247 Gehirn	18247 Leber	18247 Speck	18271 Gehirn	18271 Leber	18271 Speck	18276 Gehirn
Lipidgehalt (%)	10.1	10.95	9.2	96.2	0.0	11.2	3.5	87.0	9.5	26.6	50.5	8.1
52	5.75	3.28	8.26	51.78	1642.4	186.9	790.0	1091.1	34.6	522.3	1047.2	71.1
44	4.20	< 0.37	< 0.37	19.23	n.a.	n.a.	n.a.	99.0	3.6	< 1.4	< 1.4	< 1.4
74	1.89	0.69	2.53	16.79	1325.5	200.0	985.2	1346.7	17.9	256.0	550.8	46.3
70	3.15	< 0.35	2.06	< 0.35	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	7.06	3.85	12.34	84.84	2337.1	392.1	1239.2	1780.7	41.2	967.9	1892.4	99.4
66		0.82	2.21	11.37	83.6	14.0	44.3	63.7	2.8	64.9	126.9	6.7
95		3.51	10.37	74.66	2262.3	379.5	1199.5	1723.7	38.7	909.8	1816.7	93.4
91	0.83	< 0.26	0.96	13.05	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	8.9	117.0	241.6	16.3
92	4.37	1.78	6.35	43.07	1344.6	213.3	909.4	1966.0	38.4	1043.4	1305.1	91.2
90/101	5.64	3.75	10.18	84.46	2349.9	394.4	1641.9	2136.2	53.9	1104.0	1538.4	93.3
99	6.16	3.14	10.21	76.71	3018.6	528.7	1698.9	3417.3	108.1	1322.0	2490.3	278.6
97	0.87	< 0.26	1.11	5.50	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
136	0.70	0.70	2.02	20.19	595.3	93.2	302.1	550.8	18.6	221.7	530.4	39.7
110	1.99	0.86	3.41	18.85	639.9	150.1	375.4	769.1	7.6	297.7	656.4	52.6
82/151	4.17	2.53	8.44	85.09	1740.0	308.5	1104.0	2134.7	60.8	797.8	1616.5	165.7
107	< 0.28	< 0.28	0.73	7.33	< 1.2	35.6	< 1.2	209.8	5.4	80.3	< 1.2	10.6
123/149	6.31	5.77	14.68	149.92	4704.2	1015.1	3242.5	5134.3	200.1	2450.7	5273.5	475.2
149		5.77	14.24	146.92	4704.2	1015.1	3242.5	5134.3	200.1	2450.7	5273.5	475.2
123		< 0.15	0.49	3.31	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
118	7.83	3.90	13.88	87.23	2381.4	344.2	1223.6	2217.4	77.0	1042.7	2238.8	146.9
146	3.74	3.09	12.15	88.79	1051.2	260.5	979.3	1315.8	110.9	1396.6	2663.5	268.5
153	12.91	8.94	23.56	250.89	11227.7	2676.1	9531.9	14339.8	354.6	4537.8	9730.3	1000.7
105/132	1.61	1.19	2.57	37.46	1285.2	271.3	932.4	1814.5	52.4	641.0	1437.3	96.8
132	-	0.83	1.75	27.38	1195.9	252.5	867.6	1688.4	45.0	550.2	1233.7	93.6
105		0.36	0.83	10.08	89.3	18.9	64.8	126.1	7.4	90.8	203.6	3.2
141	1.70	0.76	1.81	9.96	614.7	93.9	192.9	247.3	6.4	37.5	107.5	< 0.7
179	0.47	0.40	1.34	16.02	315.7	69.2	274.7	322.7	14.3	144.1	301.5	34.6
130	0.63	1.03	1.51	11.71	911.8	84.9	478.9	647.5	4.5	68.1	85.1	12.0
137/176	0.80	0.70	1.33	14.72	463.2	87.4	314.0	491.5	16.3	215.1	454.8	40.3
138	10.26	6.46	21.25	219.38	9350.9	2083.5	7349.1	12183.6	302.2	4265.8	8545.0	871.5
158	1.01	0.64	1.63	16.66	623.6	158.5	603.5	848.4	17.4	234.0	519.6	53.4
129/178	0.92	0.64	2.26	22.84	507.1	103.8	349.8	621.8	21.5	249.2	520.7	75.7
129		< 0.08	< 0.08	< 0.08	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	11.4	< 0.4
178		0.63	2.26	22.84	408.7	83.7	281.9	501.1	21.5	249.2	510.3	75.7
175	< 0.15	< 0.15	0.25	2.69	86.9	15.8	70.6	101.0	2.8	20.5	45.9	5.4
187	3.76	4.22	13.53	142.28	1794.8	494.1	1700.3	2649.2	121.5	1467.5	2842.7	364.0
183	0.79	0.90	2.78	29.30	707.0	181.4	706.3	965.2	15.5	174.4	387.3	52.7
128	0.78	0.56	2.03	16.18	959.5	215.4	800.2	1086.1	26.4	334.9	744.0	58.4
185	< 0.10	< 0.10	0.21	3.28	108.9	22.6	61.5	84.7	3.7	18.6	41.5	5.9
174	1.21	1.25	2.95	32.15	635.2	103.7	387.4	588.5	16.3	173.4	414.4	38.2
177	< 0.12	0.50	2.17	23.57	600.8	142.9	450.8	765.8	37.1	443.7	941.7	106.0
156/171/202	0.22	0.36	1.10	11.06	328.0	109.6	382.5	453.3	18.6	170.8	376.4	40.6
156		< 0.08	< 0.08	< 0.08	22.9	7.7	26.7	31.7	1.8	16.3	36.0	1.7
171		0.26	0.75	5.80	226.4	75.6	264.0	312.9	11.8	107.8	237.6	24.0
202		0.10	0.25	4.94	50.6	16.9	59.0	69.9	4.7	43.1	95.0	13.8
201	0.21	0.27	0.79	4.80	139.1	28.4	106.8	161.6	4.3	48.1	74.9	10.6
172	0.24	0.24	0.78	7.40	n.a.	14.1	29.0	< 0.6	3.4	34.7	56.1	9.1
197	0.38	0.30	0.15	9.14	n.a.	12.8	35.8	< 0.5	2.2	12.8	< 0.5	5.9
180	2.02	2.37	8.46	81.18	2161.3	610.5	2136.2	2757.5	39.0	462.3	969.0	120.0
193	< 0.09	< 0.09	0.64	6.22	672.7	102.9	355.9	611.0	8.8	116.1	241.3	30.8
191	< 0.09	< 0.09	< 0.09	0.54	104.3	27.4	72.3	93.5	< 0.4	9.9	< 0.4	4.5
170	1.10	1.44	4.35	42.67	754.4	185.0	667.0	1102.1	28.0	334.4	664.9	74.4
199	0.36	0.61	2.63	18.89	214.4	50.5	180.3	176.2	9.5	71.1	110.2	20.2
196/203	0.28	1.05	1.91	12.99	237.3	49.6	196.1	174.3	8.6	72.2	107.9	21.1
189	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.5	< 0.5	49.3	84.6	1.1	< 0.5	23.4	1.8
195/208	< 0.11	< 0.11	0.33	2.05	< 0.5	20.1	61.5	< 0.5	4.9	16.7	48.0	7.0
194	0.32	0.69	1.57	9.47	139.3	31.0	94.4	112.0	21.2	69.3	90.0	15.8
ΣCB	107	75	228	2059	58074	12169	43063	67652	1950	26064	51926	5033
HCB	32.43	23.00	53.76	92.69	9822.3	761.3	2421.3	n.a.	71.4	458.9	742.5	186.4
DDE	42.99	21.62	104.02	1141.73	21382.6	3885.2	13235.2	18809.2	123.7	2055.5	4759.8	369.7
DDD	18.02	3.84	80.02	181.13					69.2	< 1.5	< 1.5	< 1.5
DDT	n.a.	n.a.	n.a.	516.74					< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3
α-HCH	41.66	1142.99	46.80	107.58					133.2	< 0.8	< 0.8	< 0.8
γ-HCH	2.57	< 0.2	46.84	< 0.2					68.9	68.5	31.0	49.0

Anhang

Fortsetzung Tabelle A4

	18276	18276	18281	18281	18281	18281	18287	18287	18287	18287	18289	18289
	Leber	Speck	Blut	Gehirn	Leber	Speck	Blut	Gehirn	Leber	Speck	Blut	Gehirn
Lipidgehalt (%)	7.8	49.2	0.6	16.9	6.1	84.8	1.8	26.0	5.8	92.5	0.1	17.7
52	849.7	1586.7	1070.1	229.5	1332.5	1401.5	21.8	27.1	127.5	199.6	1633.9	72.0
44	< 1.4	72.6	< 1.4	< 1.4	525.8	256.6	5.6	2.7	< 1.4	28.5	n.a.	n.a.
74	683.3	1067.5	< 1.4	158.2	< 1.4	743.4	5.4	16.6	75.5	158.1	1565.9	96.1
70	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	1370.9	2636.3	1951.9	482.5	2896.9	2270.1	50.3	61.8	333.8	525.8	2390.4	115.4
66	30.6	147.3	152.7	21.6	161.8	126.8	6.7	4.8	22.4	47.0	333.8	4.5
95	1343.5	2504.5	1815.3	463.2	2752.0	2156.6	44.3	57.5	313.8	483.8	2091.6	111.4
91	154.9	273.7	256.1	71.5	405.4	301.3	5.9	6.9	36.4	53.5	n.a.	n.a.
92	1113.2	1861.7	1545.6	423.1	2669.0	1823.2	30.4	40.4	254.5	363.8	1741.2	79.8
90/101	1074.3	1829.8	1524.3	370.0	2460.9	1503.3	51.3	72.6	404.5	612.7	4741.3	182.3
99	3086.3	4315.7	4871.7	1330.2	8344.9	4544.4	70.7	100.9	565.2	847.5	4492.9	181.3
97	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	30.5	< 1.2	< 1.2
136	552.1	771.4	601.8	200.5	1284.9	705.6	13.3	22.1	132.4	165.8	685.1	26.5
110	376.3	437.3	635.7	259.6	1618.6	556.8	8.6	40.8	107.0	140.3	733.4	31.0
82/151	1975.5	2602.4	3564.7	1041.5	7561.2	3346.1	53.7	81.8	489.2	757.1	2856.2	128.5
107	77.0	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	5.3	31.7	60.1	< 1.2	18.2
123/149	5383.2	7455.7	8866.0	2359.0	17156.5	7102.3	166.9	235.6	1409.6	1766.5	8538.2	383.7
149	5383.2	7455.7	8866.0	2359.0	17156.5	7102.3	166.9	235.6	1409.6	1766.5	8538.2	383.7
123	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
118	1762.1	3000.2	3155.2	825.8	5811.8	2596.4	76.9	94.8	658.6	844.3	4651.2	178.1
146	3312.4	3524.1	9393.4	2662.1	20388.8	7234.0	128.5	195.6	1087.9	1681.9	2483.3	125.3
153	12159.7	14293.8	24007.6	6038.7	46317.2	16477.1	301.9	411.5	2409.0	3580.0	23486.1	1178.0
105/132	1232.6	2057.4	2702.7	648.7	3816.1	2174.0	38.9	52.3	310.5	491.4	2684.0	104.3
132	1164.9	1765.9	2583.8	627.2	3486.2	1960.0	34.6	47.1	273.2	432.4	2347.1	95.0
105	67.7	291.4	118.9	21.4	329.8	214.1	4.2	5.1	37.3	59.0	336.8	9.3
141	< 0.7	68.2	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	1.3	2.7	11.1	31.7	517.9	27.9
179	518.4	493.5	681.7	220.4	1674.8	529.8	13.0	22.5	118.4	206.0	588.4	40.1
130	190.6	163.4	< 0.7	30.1	219.3	82.6	2.0	3.8	20.3	35.3	928.5	40.8
137/176	524.1	681.7	784.9	218.8	1655.9	617.3	14.8	24.6	145.7	238.4	2478.2	106.1
138	10117.4	12541.8	20193.1	5161.9	40304.9	15315.4	274.6	380.1	2364.0	3260.5	19429.9	838.0
158	626.4	850.7	2221.0	437.0	3009.8	1958.4	14.3	19.5	120.5	198.3	1404.8	70.0
129/178	916.8	980.3	1838.5	546.5	4539.0	1276.3	29.0	47.4	292.8	452.2	1196.3	62.7
129	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
178	916.8	980.3	1838.5	546.5	4539.0	1276.3	29.0	47.4	292.8	452.2	909.2	50.2
175	71.7	68.7	104.7	< 0.7	346.0	< 0.7	1.8	3.9	26.4	31.1	380.2	24.8
187	4420.9	4318.3	10614.3	3081.9	25565.2	7399.4	169.3	263.4	1680.3	2529.5	4581.0	263.6
183	636.2	675.0	1162.0	318.8	2969.7	761.8	21.0	33.5	208.1	355.0	1517.7	101.9
128	711.0	1057.0	1084.6	274.0	2260.9	926.5	22.3	30.6	253.0	246.3	1608.2	69.4
185	72.0	79.6	105.7	32.1	293.0	88.8	2.2	3.6	25.0	34.6	< 0.5	10.2
174	480.0	592.5	854.2	222.6	1901.2	522.9	18.7	27.7	148.2	215.9	1445.9	65.0
177	1356.2	1414.8	2388.7	647.9	5493.6	1568.7	47.0	76.5	481.4	647.6	1256.6	66.4
156/171/202	496.7	554.5	883.8	243.6	2200.4	636.5	16.2	26.2	169.5	225.5	872.6	44.7
156	21.1	47.2	< 0.3	10.4	70.2	< 0.3	1.2	1.4	9.0	16.8	53.4	1.9
171	308.6	366.1	532.0	137.2	1239.1	407.8	9.3	12.7	82.3	102.9	579.5	29.3
202	154.3	129.2	326.1	89.9	833.2	210.1	5.4	11.4	74.1	100.7	234.8	13.5
201	124.9	108.4	255.3	76.2	661.8	166.9	5.8	10.2	72.5	114.2	232.1	18.1
172	100.6	88.0	159.4	56.9	465.8	143.3	3.3	7.5	39.1	81.4	229.5	< 0.6
197	30.2	35.7	89.4	33.1	221.7	61.3	3.4	3.4	24.4	49.0	151.4	4.2
180	1642.4	1623.7	3591.0	879.8	8479.4	2058.7	64.5	94.1	618.9	1014.6	5741.2	294.0
193	339.7	441.2	629.6	162.6	1594.2	386.1	11.8	19.7	114.6	154.0	1234.1	36.5
191	25.0	37.6	62.5	29.3	115.5	< 0.4	1.0	2.3	19.7	15.4	272.3	5.1
170	1034.4	1044.2	2253.3	570.5	5640.2	1409.8	46.3	73.9	500.5	687.3	1743.2	86.2
199	240.1	184.6	541.2	147.4	1425.7	300.9	14.6	23.6	7.9	293.2	235.4	29.0
196/203	244.6	181.7	616.6	19.1	1489.9	306.6	16.8	25.0	183.9	314.6	675.3	36.1
189	27.5	28.2	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	1.2	1.4	3.9	24.8	< 0.5	< 0.5
195/208	85.8	62.5	202.9	51.5	568.2	84.6	4.8	7.7	67.1	93.3	< 0.5	< 0.5
194	200.6	130.9	553.1	123.7	1380.5	290.2	15.3	21.1	168.7	343.1	395.0	17.9
ΣCB	60398	76293	116018	30686	237067	89929	1867	2725	16319	24200	111799	5259
HCB	1334.0	1575.6	2689.4	287.7	1298.6	1196.8	77.7	56.5	427.9	207.8	10240.7	166.7
DDE	5514.0	9588.9	5899.7	1489.4	11983.1	6364.8	128.0	154.5	1029.3	1817.0	39622.5	2114.2
DDD	3865.2	62.0	4771.7	665.4		52.0	119.4	< 1.5	15.8	29.2		
DDT	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3		< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3		
α-HCH	111.3	< 0.8	53.2	87.1		< 0.8	10.3	4.7	< 0.8	< 0.8		
γ-HCH	1849.5	2437.7	2823.3	298.8		4607.8	126.0	52.8	425.1	378.3		

Anhang

Fortsetzung Tabelle A4

	18289	18289	18297	18297	18297	18297	18298	18298	18298	18494	18494	18494
	Leber	Speck	Blut	Gehirn	Leber	Speck	Gehirn	Leber	Speck	Blut	Gehirn	Leber
Lipidgehalt (%)	2.1	84.4	1.4	12.5	8.5	71.7	11.8	6.5	65.3	0.2	17.3	11.1
52	432.5	467.6	64.1	27.9	295.9	294.6	12.6	23.9	510.0	154.9	13.6	67.0
44	n.a.	59.9	12.0	38.5	34.4	< 1.4	8.6	5.2	< 1.4	11.5	< 1.4	< 1.4
74	475.6	991.4	52.0	32.5	369.0	391.1	10.3	17.6	567.8	133.4	19.4	78.6
70	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	568.9	1002.7	111.2	55.0	582.8	638.8	23.4	45.1	1050.5	285.3	29.5	138.5
66	16.5	44.8	13.7	4.9	45.6	71.4	3.1	6.5	105.6	9.6	2.0	9.3
95	555.3	962.6	98.9	50.6	542.0	574.9	20.6	39.2	956.0	276.7	27.7	130.2
91	< 1.2	< 1.2	11.3	< 1.2	62.6	90.7	< 1.2	< 1.2	74.6	25.8	4.1	13.8
92	359.4	714.9	71.9	33.0	357.3	373.3	13.1	27.4	624.1	171.9	23.2	87.1
90/101	1039.4	1593.1	112.6	46.3	525.0	422.1	21.5	54.9	827.5	342.1	38.5	132.9
99	1026.5	1702.9	125.9	52.3	657.2	598.3	27.5	68.8	882.4	305.8	45.0	169.1
97	< 1.2	< 1.2	4.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	6.8	< 1.2	< 1.2
136	126.1	351.4	22.0	15.1	96.1	168.7	3.1	14.1	69.0	42.8	6.9	36.2
110	136.8	242.1	25.5	11.7	78.0	116.0	5.9	12.9	127.6	41.2	< 1.2	19.7
82/151	758.2	1116.9	112.3	65.3	705.1	758.1	22.3	59.8	988.5	194.7	28.1	133.2
107	61.3	105.9	< 1.2	< 1.2	28.1	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
123/149	2073.4	3171.5	265.4	166.1	1595.4	1878.1	58.3	151.4	2664.3	568.7	88.3	381.5
149	2073.4	3171.5	265.4	166.1	1595.4	1878.1	58.3	151.4	2664.3	568.7	88.3	381.5
123	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
118	1135.3	1855.7	167.5	88.5	945.2	998.2	32.5	81.8	1574.5	374.6	46.3	193.1
146	735.4	1044.3	155.1	103.9	1121.5	1268.0	30.5	73.7	1417.7	208.5	37.3	162.0
153	5800.5	8400.2	564.3	381.0	3532.7	4559.7	124.7	298.7	5827.3	990.0	193.2	879.9
105/132	674.7	1115.0	79.3	34.2	404.7	506.6	22.4	41.1	896.2	144.5	21.8	92.3
132	591.5	938.0	63.0	28.6	351.7	391.6	19.4	32.7	664.4	131.9	19.0	85.2
105	83.2	177.1	16.3	5.6	53.0	115.0	2.9	8.5	231.7	12.7	2.9	7.1
141	208.9	244.7	10.4	5.6	62.2	66.8	3.3	6.8	103.1	24.5	5.8	17.3
179	204.5	213.7	15.2	18.1	111.3	171.2	3.6	22.0	163.3	27.0	12.9	28.0
130	143.4	360.9	9.8	7.0	67.0	102.5	8.0	13.2	134.8	23.4	6.0	22.3
137/176	216.0	685.0	25.9	16.9	151.4	473.6	4.7	7.9	302.4	132.1	14.7	41.3
138	4449.7	7253.3	531.7	293.9	3217.4	4171.4	102.5	242.9	5042.1	833.2	138.0	680.2
158	358.2	558.1	46.7	24.8	336.9	358.2	8.2	20.8	407.6	108.3	13.6	64.6
129/178	262.7	397.3	39.5	26.8	286.7	459.5	6.6	15.2	287.9	63.5	10.6	46.9
129	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	10.1	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
178	229.1	317.9	39.5	26.8	286.7	450.4	6.6	15.2	287.9	63.5	10.6	46.9
175	50.9	137.6	3.7	3.5	25.7	51.2	1.8	1.5	27.0	6.5	< 0.7	5.6
187	1526.3	1547.9	158.9	114.1	1216.1	2172.7	30.1	68.3	1221.1	201.3	44.8	208.4
183	609.9	536.6	53.1	37.2	417.9	756.2	14.9	28.3	396.1	80.1	22.9	72.8
128	596.1	769.6	45.6	25.8	325.3	354.8	9.3	24.5	434.4	91.8	14.7	65.0
185	58.1	78.6	6.4	10.7	31.1	53.3	1.0	2.0	151.9	6.7	1.1	5.0
174	356.5	342.2	35.3	22.3	230.8	315.5	32.0	43.0	252.6	70.5	17.3	52.2
177	452.9	441.8	31.6	28.2	277.5	514.0	16.3	26.6	305.0	67.4	19.9	60.8
156/171/202	274.3	300.8	32.7	22.3	229.5	384.7	8.9	15.3	248.7	45.4	12.9	39.7
156	3.0	36.5	5.2	2.6	24.4	40.9	< 0.3	< 0.3	39.7	4.3	3.2	3.4
171	202.4	206.8	22.5	16.0	160.4	227.8	6.8	10.6	171.4	33.5	8.7	28.2
202	51.6	53.4	4.4	3.2	40.1	108.3	1.9	4.3	36.2	6.6	1.0	7.3
201	105.7	61.2	7.3	3.5	44.7	113.2	0.9	2.4	33.8	7.0	1.4	4.5
172	87.6	58.2	9.2	6.7	73.0	136.8	1.8	3.9	56.9	8.7	2.8	10.6
197	39.2	26.8	< 0.5	< 0.5	14.7	< 0.5	< 0.5	< 0.5	35.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5
180	1700.0	1536.2	120.8	85.9	947.9	1734.2	19.3	46.5	870.8	167.1	36.4	162.4
193	281.7	438.3	31.8	16.7	208.6	222.1	7.0	13.4	206.8	46.0	2.0	26.5
191	58.6	46.5	< 0.4	< 0.4	18.3	< 0.4	< 0.4	< 0.4	21.5	5.5	1.2	4.5
170	585.6	549.8	55.4	37.2	457.4	882.9	9.2	39.0	424.4	76.9	14.3	71.8
199	206.4	99.2	15.6	11.9	129.5	309.5	2.1	6.1	67.7	14.0	4.5	18.9
196/203	253.0	116.4	18.3	14.5	150.9	369.5	2.5	6.6	83.5	14.4	4.0	20.3
189	37.2	< 0.5	3.3	1.9	21.1	39.6	1.3	< 0.5	< 0.5	2.7	< 0.5	3.1
195/208	71.7	< 0.5	4.7	7.2	38.7	86.5	< 0.5	< 0.5	21.6	4.3	1.4	5.0
194	152.5	73.3	17.1	16.0	156.1	408.5	2.6	6.1	77.7	13.9	4.0	18.0
ΣCB	28752	40810	3286	2010	20639	27771	715	1639	29480	6144	1003	4341
HCB	1495.2	707.4	260.6	80.9	643.5	433.4	32.6	75.3	781.5	819.2	92.6	200.8
DDE	8417.7	14932.3	1167.7	492.6	7949.1	8434.2	165.0	474.6	5005.3	1801.3	230.9	1196.6
DDD			396.2	111.7	75.0	2.7	126.6	366.4	2618.6	529.6	< 1.5	540.8
DDT			< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3
α-HCH			23.8	529.3	< 0.8	< 0.8	555.6	< 0.8	< 0.8	119.2	< 0.8	< 0.8
γ-HCH			162.2	87.8	25.5	88.4	52.0	< 1.3	743.3	948.3	89.9	252.9

Anhang

Fortsetzung Tabelle A4

	18494	18552	18552	18552	18552	18552	18682	18682	18682	18744	18744	18744
	Speck	Blut	Gehirn	Leber	Speck	Muttermilch	Gehirn	Leber	Speck	Blut	Gehirn	Leber
Lipidgehalt (%)	93.3	0.1	11.5	6.0	81.4	54.9	10.3	3.4	86.9	0.1	14.6	11.0
52	625.2	88.0	11.3	26.5	140.6	62.4	14.5	391.4	367.2	2466.3	70.5	224.6
44	< 1.4	38.3	7.6	8.5	< 1.4	19.2	< 1.4	n.a.	16.2	319.0	< 1.4	38.9
74	723.7	100.9	12.6	31.0	230.2	102.4	36.4	546.8	525.3	1876.2	65.2	167.0
70	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	1443.6	167.2	19.8	66.1	344.2	141.8	22.6	604.0	569.7	4332.0	142.9	460.6
66	80.6	31.8	4.6	11.1	42.3	31.7	2.0	42.3	34.2	145.2	8.0	25.7
95	1371.4	138.8	15.6	56.2	306.3	113.4	20.8	561.7	535.5	4202.0	135.7	437.6
91	142.3	15.1	3.5	6.8	86.5	14.3	< 1.2	n.a.	18.9	348.2	11.6	41.4
92	897.6	95.5	9.1	32.3	177.2	73.3	17.2	299.7	265.5	2533.1	79.6	318.5
90/101	1134.9	175.1	16.9	68.8	297.4	147.5	17.8	409.0	459.7	3982.7	133.5	473.1
99	1620.2	118.1	10.5	54.8	300.7	114.7	28.4	532.8	585.0	3979.5	157.8	522.7
97	< 1.2	10.2	2.6	< 1.2	18.5	10.9	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
136	376.5	23.6	2.9	7.9	83.2	16.0	5.7	91.8	119.9	806.8	30.0	119.5
110	318.3	74.4	6.6	27.1	66.6	52.3	< 1.2	42.0	108.8	939.7	12.0	42.5
82/151	1538.3	111.2	13.1	56.8	464.0	108.4	22.3	472.1	460.2	2632.9	144.4	517.0
107	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	28.3	8.2	3.3	104.0	97.0	< 1.2	< 1.2	< 1.2
123/149	3759.4	305.6	40.2	160.5	1084.3	279.9	61.6	1453.5	1211.0	7773.0	336.2	1277.0
149	3759.4	305.6	40.2	160.5	1084.3	279.9	61.6	1453.5	1211.0	7773.0	336.2	1277.0
123	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
118	1882.8	236.0	24.6	92.2	467.6	206.6	30.1	828.0	681.0	5139.0	202.4	625.9
146	1745.0	179.4	27.4	90.0	847.2	179.8	34.2	597.2	362.5	4775.4	243.6	846.9
153	8022.5	525.6	86.0	340.9	2541.5	529.7	116.8	2546.5	1778.4	14517.4	669.8	2601.1
105/132	1033.7	111.1	15.6	56.7	279.5	79.6	13.1	429.0	338.4	2048.4	73.9	331.6
132	821.0	77.7	10.9	41.4	222.0	66.6	11.1	360.4	280.9	1846.7	67.4	277.5
105	212.7	33.4	4.7	15.3	57.5	13.0	2.0	68.6	57.5	201.7	6.5	54.1
141	110.6	21.6	3.2	5.6	46.1	23.1	n.a.	71.2	32.8	189.0	8.3	26.3
179	258.6	13.5	3.4	7.5	130.7	17.6	3.0	87.8	82.7	324.1	19.4	73.7
130	189.1	7.2	2.6	3.3	51.3	8.9	4.7	105.1	87.9	155.5	6.5	32.0
137/176	891.4	29.9	5.4	12.7	393.0	52.3	5.6	119.1	216.3	456.3	21.9	71.8
138	7356.8	496.7	74.2	222.0	2373.7	477.4	82.9	2247.3	1860.7	12962.8	548.3	2158.1
158	616.1	45.4	3.7	18.7	154.2	38.4	3.9	149.7	113.4	1446.8	57.9	241.6
129/178	532.0	35.1	6.9	19.6	262.8	29.5	10.3	266.6	227.9	722.3	42.8	139.1
129	5.8	< 0.4	< 0.4	< 0.4	5.8	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
178	526.7	35.1	6.9	19.6	257.6	29.5	10.3	266.6	227.9	722.3	42.8	139.1
175	54.0	4.5	1.2	< 0.7	31.5	3.9	< 0.7	33.7	19.7	68.2	5.4	22.7
187	2255.4	147.9	34.6	102.7	1410.7	133.5	33.8	987.8	665.2	2935.7	195.0	709.0
183	702.3	48.2	11.7	30.4	184.5	41.9	5.8	190.1	132.6	863.9	54.9	194.9
128	663.9	53.7	6.6	24.3	96.5	46.7	6.3	186.3	165.1	850.8	32.7	147.0
185	65.1	3.6	0.7	2.0	26.7	2.6	< 0.5	13.8	11.3	71.6	4.0	16.5
174	441.3	50.3	10.0	22.2	247.4	31.4	10.4	215.4	139.6	928.0	39.6	156.6
177	688.3	46.5	10.1	26.6	360.2	38.2	11.7	253.7	191.0	661.4	39.2	148.5
156/171/202	422.2	33.8	6.5	19.5	190.4	28.9	4.5	106.3	92.7	402.0	23.9	94.0
156	40.4	7.9	1.4	4.1	24.3	7.4	0.4	10.6	8.3	34.2	1.5	12.0
171	311.5	19.4	3.6	9.8	120.2	18.2	3.0	70.1	62.1	300.5	16.0	59.3
202	65.6	6.2	1.4	5.3	42.5	3.1	1.0	25.5	22.2	4.7	5.8	21.0
201	66.9	8.5	1.2	3.5	41.1	6.1	1.5	54.2	23.2	82.8	4.9	17.7
172	91.8	10.3	2.0	7.0	67.1	7.3	1.2	26.3	18.2	120.6	6.4	21.2
197	17.0	< 0.5	< 0.5	< 0.5	20.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	1.4	22.5
180	1559.3	113.5	25.9	84.0	913.2	87.6	14.7	420.3	268.7	2155.3	126.4	461.1
193	296.8	38.8	5.5	17.2	88.1	53.8	n.a.	n.a.	76.0	229.2	11.2	51.9
191	28.6	< 0.4	< 0.4	< 0.4	14.8	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
170	781.7	56.0	11.1	38.7	458.3	45.1	7.4	199.5	145.5	933.1	49.7	199.2
199	150.4	17.1	4.6	14.1	137.5	6.6	2.5	86.1	43.0	< 0.5	14.1	51.8
196/203	165.3	20.7	5.4	16.6	127.2	8.2	2.0	61.4	32.7	243.8	15.9	56.2
189	28.9	3.0	< 0.5	1.5	13.8	3.3	0.8	12.4	10.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
195/208	41.7	2.9	1.4	3.5	35.1	2.6	n.a.	14.5	11.0	< 0.5	2.3	14.3
194	143.2	18.4	5.7	18.5	149.5	9.7	5.1	84.6	77.3	204.7	13.8	56.2
ΣCB	43883	3702	554	1849	15483	3351	642	15341	12710	85478	3719	13792
HCB	749.7	447.4	22.7	93.1	106.3	104.0	47.3	1257.3	341.5	16089.2	251.0	1087.3
DDE	14960.1	1244.3	80.3	490.1	3914.6	1176.9	135.7	3164.4	4210.1	27899.6	293.4	3549.1
DDD	309.1	4.3	< 1.5	8.3	142.1	< 1.5	< 1.5	n.a.	1218.1	< 1.5	233.0	63.5
DDT	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3
α-HCH	197.0	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	n.a.	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8
γ-HCH	591.9	6.7	146.8	176.3	308.8	60.6	n.a.	384.6	10653.9	305.4	1442.0	

Anhang

Fortsetzung Tabelle A4

	18744	18784	18784	18784	18831	18831	18831	18865	18865	18865	18865
	Speck	Gehirn	Leber	Speck	Gehirn	Leber	Speck	Blut	Gehirn	Leber	Speck
Lipidgehalt (%)	92.6	12.5	4.6	76.9	4.9	26.6	61.4	2.2	15.0	4.0	87.4
52	608.1	10.7	28.2	144.0	225.9	849.3	1567.0	489.1	659.7	2777.6	7559.0
44	79.8	< 1.4	11.3	< 1.4	52.3	78.8	114.1	32.0	< 1.4	< 1.4	< 1.4
74	602.7	4.7	12.5	87.3	72.3	409.1	486.9	< 1.4	288.3	992.6	2976.7
70	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	1327.2	22.4	63.4	351.3	365.7	1544.0	2795.5	801.7	1246.0	5409.4	14156.7
66	59.3	5.0	12.7	58.9	8.2	51.8	93.7	26.9	13.9	120.9	158.2
95	1274.1	17.9	52.0	298.6	358.3	1497.7	2711.7	777.7	1233.5	5301.2	14015.1
91	113.9	3.4	9.5	41.9	49.7	191.3	333.1	99.3	180.7	693.6	1760.3
92	718.7	11.1	35.7	219.1	239.3	1094.6	1631.8	410.7	630.5	2739.7	7832.8
90/101	1156.2	27.5	87.8	463.3	230.7	820.9	1556.7	152.4	309.0	1173.3	2936.4
99	1599.4	23.6	69.9	475.7	621.0	2732.8	4179.1	1211.2	2324.5	9425.7	23786.7
97	< 1.2	< 1.2	9.3	16.3	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
136	333.3	3.7	14.3	85.1	100.3	437.9	834.8	328.6	541.9	2472.2	6570.2
110	133.4	10.8	35.3	99.2	87.0	547.5	509.8	166.6	452.6	1349.5	3824.2
82/151	1557.0	13.8	54.9	358.0	358.6	1602.7	2619.2	905.3	1153.2	6715.5	17011.2
107	< 1.2	< 1.2	4.2	25.8	18.4	84.2	171.2	30.1	66.0	240.9	889.6
123/149	2954.4	51.0	157.3	909.9	925.2	4051.8	6833.2	2289.0	3555.5	19792.1	45117.9
149	2954.4	51.0	157.3	909.9	925.2	4051.8	6833.2	2289.0	3555.5	19792.1	45117.9
123	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
118	1581.4	27.8	82.0	544.2	226.4	1073.4	1563.3	173.8	262.9	1286.5	3004.5
146	2181.4	34.8	101.4	698.7	559.2	2592.9	4240.1	738.4	1532.2	6667.3	16229.9
153	5756.0	76.9	220.5	1502.9	1542.1	7301.1	11658.7	4052.9	7700.2	36300.6	85084.2
105/132	834.4	14.2	43.5	264.4	226.0	991.2	1810.2	553.6	972.6	4624.8	12088.0
132	707.3	11.1	34.5	212.8	218.5	947.6	1710.8	541.4	961.9	4522.9	11821.6
105	127.2	3.1	8.9	51.6	7.5	43.6	99.4	12.2	10.7	101.9	266.4
141	59.9	2.0	5.6	26.7	10.7	< 0.7	35.7	< 0.7	20.9	104.2	293.6
179	167.2	3.3	9.6	60.7	55.9	224.7	370.2	197.8	403.1	1742.9	4257.1
130	79.9	1.9	1.6	7.6	9.8	46.7	87.9	26.7	53.5	274.6	691.5
137/176	270.6	4.7	12.9	80.1	55.8	230.6	404.7	91.3	217.9	934.8	2430.1
138	5584.9	74.6	210.1	1305.3	1315.2	6401.9	9897.9	3310.1	6170.1	26798.8	68207.1
158	586.8	6.0	12.6	84.1	117.6	522.3	856.3	262.8	482.4	2418.1	5615.7
129/178	342.5	6.4	18.0	107.2	107.5	431.8	696.3	364.2	735.1	3220.1	7771.7
129	3.8	< 0.4	1.0	2.3	< 0.4	< 0.4	15.3	< 0.4	< 0.4	70.5	< 0.4
178	339.1	6.0	17.1	105.1	107.5	431.8	682.4	364.2	735.1	3155.7	7771.7
175	29.8	< 0.7	1.5	7.5	10.2	25.6	72.0	26.8	64.1	290.5	585.0
187	1514.8	32.4	87.3	528.8	543.1	2415.3	3767.1	1768.5	3509.9	16515.5	39870.0
183	421.2	4.6	12.2	70.4	73.6	318.3	527.8	241.8	496.6	2427.7	5908.2
128	362.7	6.6	18.4	103.0	72.3	333.2	553.1	112.9	217.2	955.8	2435.3
185	26.7	0.6	1.7	8.0	8.0	26.8	57.4	17.6	42.9	190.2	463.8
174	298.9	5.8	17.0	69.0	71.0	291.5	529.8	234.0	444.5	2105.0	4731.8
177	354.8	10.1	27.8	147.7	142.1	670.4	1002.4	510.1	1042.6	4572.5	11709.3
156/171/202	196.6	3.9	10.7	49.9	51.4	227.5	363.8	143.9	329.6	1525.8	3916.1
156	18.8	0.8	1.8	5.3	2.2	12.1	11.6	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
171	147.0	2.3	6.1	27.6	30.4	156.8	250.8	90.8	201.6	977.7	2471.4
202	24.8	0.8	2.6	16.0	17.5	53.0	91.8	48.9	118.4	503.7	1330.8
201	23.6	1.1	3.5	12.7	14.3	53.4	64.9	35.3	80.1	356.5	890.8
172	45.5	1.1	2.9	14.7	8.4	35.5	64.7	16.8	34.0	111.1	395.9
197	< 0.5	< 0.5	1.3	6.0	4.9	25.2	22.6	12.4	25.2	115.3	342.8
180	904.7	12.5	34.9	176.4	169.7	812.3	1293.5	597.0	1222.5	5783.7	14519.9
193	78.7	3.6	8.6	34.6	30.9	142.3	229.3	113.3	197.0	948.0	2055.4
191	< 0.4	< 0.4	0.6	2.6	4.7	23.8	37.2	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
170	453.2	9.6	27.4	108.4	109.9	540.7	798.6	360.6	732.8	3350.6	8547.7
199	67.0	2.1	5.4	21.6	30.3	100.6	143.1	89.9	171.7	903.2	2203.8
196/203	72.4	2.9	6.5	22.0	29.2	100.2	140.1	77.1	171.0	826.8	1947.0
189	< 0.5	< 0.5	< 0.5	4.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
195/208	15.8	0.8	3.7	7.7	9.9	37.5	36.5	24.2	32.0	232.7	538.3
194	75.3	1.8	4.5	17.2	22.9	103.7	113.9	72.3	125.1	664.4	1716.4
ΣCB	33571	535	1587	9371	8979	40545	65072	21142	38898	180040	442873
HCB	842.5	16.2	51.8	117.8	486.5	272.8	1413.9	492.6	369.4	2180.9	2136.7
DOE	13012.9	32.4	114.2	915.5	568.6	411.8	5444.1	1264.2	1888.8	7979.4	26117.5
DDD	4408.9	33.7	96.3	709.5	< 1.5	6.1	6016.2	1179.2	< 1.5	7403.8	6289.5
DDT	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3
α-HCH	4.0	34.9	< 0.8	< 0.8	3.9	< 0.8	50.6	6.2	2.3	43.4	< 0.8
γ-HCH	1664.3	72.7	122.5	292.0	111.4	n.a.	2217.0	297.1	339.7	1724.9	3084.6

Anhang

Tabelle A5: CB- und Pestizidgehalte (pmol/g Lipid) in Speckproben verschiedener Schweinswale und Seehunde (allgemeine Daten s. Tabelle A1).

	6	17	20	21	22	29	30	57	799	804	805	813	817
	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck
Lipidgehalt (%)	98.4	87.5	94.9	84.7	85.4	92.7	85.6	97.0	97.4	95	95.90	95.8	90.8
52	235.8	195.6	554.4	1666.0	822.8	194.8	1612.4	2809.6	135.24	379.75	271.89	144.39	36.48
44	9.5	46.1	82.3	144.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	23.00	27.60	40.07	30.39	12.21
74	283.2	202.7	283.1	365.9	1019.1	278.7	1010.6	< 1.4	31.60	112.00	36.03	21.99	14.87
70	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	6.20
66/95	704.6	459.6	1210.7	2621.2	1735.0	335.4	2466.1	4829.0	174.12	606.00	344.31	191.45	56.53
66				58.6	77.5	33.7			15.56	n.a.		n.a.	7.58
95				2568.8	1665.6	305.2			160.19	n.a.		n.a.	49.75
91	82.8	54.4	108.0	334.5	135.1	37.9	336.8	468.1	14.82	< 0.26	23.20	15.11	5.18
92	416.4	457.2	704.0	1768.4	869.3	232.8	1759.0	2463.8	74.14	250.16	139.49	83.91	27.46
90/101	1077.6	408.9	1248.6	1487.7	1755.8	661.2	1179.6	1401.6	145.13	279.17	283.60	197.61	59.24
99	869.6	1561.7	1532.5	4748.4	1885.4	636.4	5015.2	6964.3	135.34	578.51	286.34	179.21	54.05
97	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	10.85	25.63	15.76	9.45	4.40
136	101.1	241.7	228.6	815.1	379.2	40.9	1131.7	1886.4	21.34	109.09	78.54	24.28	7.95
110	175.7	227.8	119.4	480.9	167.6	77.2	772.5	676.5	9.12	71.66	54.13	21.96	10.80
82/151	696.9	1129.3	1286.2	2631.4	1992.2	560.4	3769.2	7747.8	125.54	596.22	267.88	174.51	66.59
107	40.3	58.8	53.3	146.2	101.5	19.8	175.4	193.3	10.71	48.36	13.38	9.42	6.53
123/149	1667.2	2405.9	2940.9	7893.5	4671.0	916.0	10390.8	14131.5	231.99	1158.12	491.38	301.36	123.91
149				7893.5	4671.0	916.0			231.99	1158.12		301.36	121.43
123				< 0.6	< 0.6	< 0.6			< 0.15	< 0.15		< 0.15	2.74
118	994.2	602.9	1649.3	1679.2	2408.0	914.7	1559.0	1329.7	165.49	338.02	284.62	186.00	76.02
146	1020.8	1877.5	1862.0	3513.7	2865.2	978.7	5124.2	5696.3	98.18	409.57	225.29	153.09	71.15
153	3705.4	7658.9	5935.4	14028.8	9380.5	3192.5	21873.8	40028.5	299.78	1736.40	705.17	453.21	193.98
105/132	322.3	546.0	553.5	1800.1	1215.1	251.4	2525.2	3560.4	60.76	207.93	94.16	66.59	28.56
132				1701.2	1029.9	213.1			47.61	191.97	94.16	58.59	20.88
105				98.9	185.2	38.3			13.15	15.96		8.00	7.69
141	103.4	14.2	48.4	28.9	96.7	45.4	54.0	171.9	10.31	15.49	30.29	23.34	9.55
179	93.1	374.4	144.2	506.2	286.4	49.2	1010.2	1340.8	16.37	111.26	42.92	22.30	11.99
130	42.6	45.7	88.3	137.8	151.4	50.4	142.9	475.9	19.97	71.62	43.57	24.41	11.89
137/176	141.3	266.5	261.9	471.4	600.0	347.3	808.7	2811.6	19.08	83.50	40.59	26.53	11.63
138	3145.0	6689.0	5330.5	11658.9	8424.2	2794.5	17763.0	29393.7	282.72	1480.87	628.62	406.40	169.87
158	292.8	388.7	504.9	725.1	716.9	257.0	1257.4	2882.2	20.78	147.14	50.02	30.45	11.36
129/178	196.6	889.4	325.6	881.7	588.7	186.8	1942.9	2085.5	19.40	135.69	48.46	29.42	18.02
129				< 0.4	< 0.4	< 0.4			< 0.08	< 0.08		< 0.08	< 0.08
178				881.7	588.7	186.8			19.40	135.69		29.42	18.02
175	18.2	38.3	25.6	51.1	51.4	13.8	136.7	247.0	2.18	11.34	8.76	4.22	1.91
187	967.8	4411.1	1445.4	4517.4	2640.2	718.6	9648.5	10726.5	112.99	836.74	295.26	174.19	109.57
183	316.5	569.3	480.4	593.8	693.5	257.7	1328.3	2701.7	22.14	175.27	59.43	34.95	22.88
128	237.4	320.4	414.0	659.7	603.3	228.7	725.6	833.7	21.23	50.80	45.14	31.34	13.03
185	19.1	59.4	111.3	410.7	36.9	9.9	115.9	79.4	1.53	7.90	3.15	3.49	1.46
174	168.2	319.6	278.2	580.5	475.2	91.0	1055.6	1522.2	40.50	178.66	76.68	50.33	29.37
177	206.5	944.9	366.4	1410.3	739.8	111.6	2820.1	2533.0	22.54	126.80	57.24	34.08	19.52
156/171/202	137.9	418.8	229.3	418.5	333.7	122.5	841.1	1218.6	7.54	50.64	20.41	12.21	7.94
156				17.8	60.3	20.8			1.84	< 0.08		< 0.08	1.27
171				276.3	184.7	80.9			4.47	30.98		7.59	4.55
202				117.8	84.2	19.0			1.10	18.19		4.27	0.30
201	25.5	127.4	38.8	86.0	61.0	20.0	224.3	129.1	3.38	25.40	7.88	4.52	4.37
172	38.5	77.5	58.3	60.3	74.0	35.7	112.7	101.9	4.27	24.40	13.22	7.84	6.46
197	6.3	51.6	8.1	24.1	13.6	5.5	72.0	69.0	21.88	12.13	9.96	13.94	11.10
180	687.5	1706.5	1065.3	1563.5	1493.9	549.1	3502.8	5879.2	54.78	470.57	156.78	87.69	65.51
193	98.0	298.1	155.6	338.6	182.1	59.6	483.0	504	4.17	32.09	12.02	7.37	4.60
191	16.7	44.8	12.9	39.1	17.2	7.3	41.9	< 0.4	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	0.30
170	309.7	1119.2	572.6	1116.2	684.9	280.1	2121.2	2791	25.94	213.95	79.20	43.46	31.89
199	59.8	303.7	83.5	180.0	130.8	46.3	487.6	579	9.49	95.34	30.21	15.12	15.90
196/203	66.7	311.9	85.5	157.5	130.8	56.8	458.2	585.39	6.37	68.17	21.86	10.31	11.44
189	9.4	20.7	19.0	19.6	25.7	11.0	28.5	< 0.5	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12	< 0.12
195/208	16.0	119.6	18.8	49.9	33.2	14.6	163.1	117.0	< 0.11	5.21	< 0.11	1.23	0.43
194	52.3	291.1	84.6	121.7	136.8	55.1	409.5	565.8	3.69	47.73	15.98	6.26	8.24
ΣCB	19876	38357	32610	72934	50825	15754	108457	164532	2752	12571	5453	3671	1597
HCB	562.9	83.7	1516.0	1503.4	2475.3	483.5	1867.1	927.0	319.56	378.49	567.52	233.23	75.60
DOE	7001.8	2389.3	13469.6	6115.0	28435.9	7651.0	8994.8	24901.1	1687.30	7121.99	3435.99	2163.62	719.13
DDO	2322.8	1137.0	24.4	6770.8	6187.5	2305.8	5191.7		914.05	2049.67	973.12	672.81	160.38
DDT	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3		717.54	2239.34	1241.47	543.12	376.36
α-HCH	< 0.8	3.3	4.1	71.4	< 0.8	69.0	< 0.8		130.17	73.30	110.94	70.25	68.73
γ-HCH	944.2	493.6	3003.1	6275.0	1795.3	384.8	591.6		36.14	16.73	19.15	33.65	0.77

Anhang

Fortsetzung Tabelle A5

	819	820	18133	18134	18236	18237	18238	18241	18263	18381	18404	18436	18486
	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck
Lipidgehalt (%)	93.1	99.10	95.8	99.0	98.3	96.1	93.6	95.7	99.0	94.3	91.4	97.6	94.0
52	217.03	32.71	2181.0	669.3	360.7	180.4	1130.8	417.2	1711.9	910.2	470.6	944.0	1016.6
44	50.63	12.53	122.6	91.3	< 1.4	< 1.4	6.7	< 1.4	338.3	< 1.4	13.1	171.1	194.7
74	70.27	12.13	1740.0	545.5	34.6	204.5	170.0	308.6	2065.1	748.1	289.6	840.0	975.7
70	< 0.35	6.16	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	273.35	43.55	3891.8	1340.7	750.8	331.3	1888.2	710.1	2854.2	1193.0	1136.7	2055.0	2100.3
66	15.27				58.7						76.2	91.8	
95	259.68				698.3						1068.5	1972.2	
91	31.90	6.21	402.1	109.3	80.9	79.9	287.4	84.2	292.6	98.9	117.5	172.8	196.7
92	117.29	23.32	2009.0	831.2	487.0	315.8	1455.3	507.5	2138.2	757.9	755.4	1063.5	1129.1
90/101	281.58	48.41	1334.8	1043.2	901.1	417.0	1379.1	979.0	2483.1	754.4	1429.2	1668.7	1236.2
99	184.20	42.02	5035.3	1979.4	1070.0	914.8	4053.5	1254.0	5708.3	2203.7	1681.2	2113.4	2461.1
97	20.72	3.36	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
136	29.29	8.78	1141.0	292.0	200.6	110.2	474.5	193.9	706.4	260.4	307.5	465.1	451.6
110	42.91	11.39	340.2	275.7	121.9	111.5	426.4	181.3	427.9	176.2	212.3	179.8	167.8
82/151	195.18	46.10	3601.7	1571.3	885.7	732.8	2262.8	1073.5	3640.9	1053.0	1381.3	1659.2	1810.4
107	10.65	3.42	189.3	77.6	56.0	36.0	138.8	78.6	225.1	74.8	95.7	97.4	91.3
123/149	367.20	78.66	10307.4	3809.8	2105.1	1181.1	5568.4	2321.2	7451.9	2837.1	3271.6	4117.6	4706.6
149	367.20				2105.1						3271.6	4117.6	
123	< 0.15				< 0.6						< 0.6	< 0.6	
118	344.08	56.75	1787.9	1594.0	820.7	1186.5	2096.4	1174.3	4227.9	1129.3	1734.9	1602.3	1454.6
146	190.45	35.93	3036.9	2056.0	1405.6	1753.2	3650.0	2134.8	5345.0	1501.1	2681.9	2117.4	1846.4
153	521.64	116.53	19298.6	8379.6	3344.4	3835.9	12086.2	4928.0	25154.5	6588.4	5821.9	7016.9	8849.7
105/132	94.48	15.04	2092.9	742.7	483.4	299.6	1091.6	545.8	1688.3	694.7	984.1	1024.5	1073.8
132	68.07	15.04			414.9						813.0	979.4	
105	26.41				68.5						171.0	45.1	
141	40.32	7.20	53.3	53.9	24.1	13.5	56.1	42.9	165.5	18.8	34.7	92.2	47.6
179	27.58	8.87	513.4	186.3	152.8	188.4	404.6	194.2	431.5	177.9	251.0	189.2	227.4
130	30.52	7.83	330.9	149.0	45.0	66.9	136.7	48.1	322.2	61.8	26.7	80.4	100.3
137/176	33.20	8.99	1101.7	514.1	184.2	203.8	380.7	283.3	503.0	164.6	330.1	287.9	277.8
138	484.23	113.04	15687.6	7265.0	3127.2	4085.1	10558.7	4712.4	19993.6	5608.8	5385.0	6300.2	7481.9
158	35.04	19.66	1363.8	632.2	168.5	188.3	618.5	281.3	1851.3	356.1	352.9	623.2	706.5
129/178	32.90	13.35	1060.8	527.0	287.2	436.7	952.6	426.0	1218.6	399.4	521.5	347.6	400.4
129	< 0.08				< 0.4						< 0.4	3.8	
178	32.90				287.2						521.5	344.1	
175	3.24	1.42	108.5	47.5	18.7	16.3	54.9	22.7	157.6	16.9	19.2	26.3	42.6
187	197.71	80.61	4554.5	2220.5	1454.5	1987.3	4119.7	2152.1	5260.5	1691.3	2445.7	1601.1	1847.1
183	38.19	17.63	1384.9	717.8	192.9	196.3	745.8	303.0	1743.5	228.8	302.9	381.3	493.0
128	39.48	8.32	804.6	493.2	280.5	345.5	790.7	385.0	1193.0	307.1	393.1	386.7	359.0
185	2.24	0.80	230.8	147.1	59.8	17.3	68.2	25.5	72.0	21.1	37.1	22.4	19.2
174	70.75	23.25	1046.6	364.3	182.3	92.4	519.4	222.0	624.9	200.5	297.1	380.3	434.0
177	40.08	13.55	1334.1	557.4	471.5	379.5	951.1	553.1	895.9	403.8	707.3	431.7	514.8
156/171/202	15.52	5.87	618.2	339.3	129.4	174.8	486.5	202.6	823.9	151.8	202.7	197.8	245.5
156	3.80				< 0.3						21.6	10.5	
171	9.19				69.1						116.1	178.6	
202	2.26				44.0						63.0	3.8	
201	8.08	4.63	81.5	59.9	36.3	62.5	67.6	49.7	91.5	26.6	56.0	28.6	12.0
172	9.49	4.71	81.8	63.9	34.1	37.1	122.8	56.5	158.3	24.4	61.4	45.4	33.2
197	36.38	10.86	17.6	11.8	10.6	18.6	30.2	15.0	< 0.5	11.2	17.3	< 0.5	8.0
180	103.37	48.95	3031.5	1544.4	497.1	516.6	1979.2	801.7	3615.2	583.3	813.5	877.4	1113.7
193	7.94	3.18	367.7	238.8	129.6	137.0	404.8	123.1	331.9	160.2	166.8	141.2	133.5
191	0.89	0.43	56.1	33.7	14.4	8.1	29.2	10.2	47.0	22.1	22.6	32.2	25.9
170	50.47	25.78	1635.1	816.9	347.6	414.2	1323.5	515.2	1582.6	329.8	496.3	413.1	520.4
199	18.46	15.45	249.6	140.2	71.3	88.8	234.7	109.4	245.1	52.8	108.9	67.5	75.8
196/203	12.43	11.51	244.5	153.7	62.4	96.8	252.7	107.1	319.2	52.1	102.6	62.2	76.5
189	< 0.12	0.37	30.9	23.7	8.8	17.6	33.0	11.0	31.6	< 0.5	< 0.5	< 0.5	11.3
195/208	< 0.11	1.89	54.1	33.7	20.1	41.6	68.0	36.5	70.4	14.6	35.9	16.2	20.7
194	8.76	9.81	203.1	137.4	53.9	82.1	204.4	96.2	294.3	47.2	88.0	76.7	75.9
ΣCB	4757	1071	94760	42881	21173	21604	63760	28678	108504	32114	35661	40418	45067
HCB	626.12	71.80	3245.6	1160.8	434.7	671.6	601.4	677.8	2675.0	1311.8	517.0	1348.7	1458.6
DOE	2842.50	444.67	35934.7	17407.6	1859.5	2964.8	5030.5	3396.7	37401.0	4677.0	3354.3	10978.4	16338.8
DDO	859.82	80.65	11672.3		1569.5	1440.2		2313.4	7703.7	1182.8	2412.9	18428.4	10515.9
DDT	1069.77	152.68	< 5.3		< 5.3	< 5.3		< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3
α-HCH	172.68	40.98	2.7		< 0.8	67.2		< 0.8	221.3	8.9	83.1	< 0.8	< 0.8
γ-HCH	65.55	< 0.2	5624.5		2464.6	1632.9		1560.2	2273.8	2250.3	1559.8	5185.0	1722.6

Anhang

Fortsetzung Tabelle A5

	18491	18683	18736	18742	18772	18773	18775	18783	18846	18857	18866	18868	B 61/95
	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck
Lipidgehalt (%)	98.5	93.8	93.5	96.2	92.6	83.4	94.9	96.9	97.5	93.1	97.3	94.9	96.4
52	895.3	892.5	1229.1	877.5	640.3	529.1	273.5	234.6	1114.6	775.4	320.4	2440.5	329.7
44	248.4	11.5	196.3	< 1.4	106.8	43.4	39.3	78.0	248.6	118.9	124.1	446.5	< 1.4
74	514.7	579.1	500.0	1365.1	281.6	295.1	343.3	172.4	1200.8	383.9	303.7	1441.5	537.2
70	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	2015.0	1572.9	1775.2	1328.1	1476.6	923.8	639.5	655.4	1973.8	1598.0	675.8	5768.1	611.4
66		52.7		74.2	82.5	82.6			88.2		105.7	322.2	
95		1525.7		1261.7	1402.7	849.9			1894.9		581.2	5479.7	
91	243.6	170.5	220.9	138.9	162.1	83.1	49.0	77.3	201.4	218.4	69.4	822.5	59.6
92	1272.4	1109.5	1393.8	763.1	942.1	618.3	389.4	480.3	1222.5	1124.3	617.5	4498.3	347.7
90/101	1415.9	1200.5	789.5	592.5	1779.0	717.9	541.6	476.4	1116.1	602.1	891.8	1711.9	981.5
99	3047.1	2360.7	4357.8	1814.8	1743.8	1681.5	814.3	1291.3	3324.3	3181.4	1659.7	11752.0	911.3
97	< 1.2	< 1.2	< 1.2	54.2	30.8	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
136	833.4	395.2	620.7	269.3	425.3	199.2	150.3	381.7	616.0	551.5	317.4	4250.1	82.1
110	418.3	310.5	441.9	232.2	354.7	129.4	108.6	328.5	505.3	333.2	423.8	3741.3	100.1
82/151	2686.8	1830.7	2167.0	1210.6	1602.8	745.2	644.0	1601.2	2589.5	1761.6	1861.3	11550.9	76.1
107	120.4	114.1	109.5	249.8	117.7	50.0	41.3	115.0	169.3	71.1	103.5	459.8	29.6
123/149	7006.4	4077.0	5615.3	2623.3	3605.6	2105.3	1400.6	3210.6	4916.2	5088.6	2531.3	27702.3	1570.4
149		4077.0		2623.3	3605.6	2105.3			4916.2		2531.3	27702.3	
123		< 0.6		< 0.6	< 0.6	< 0.6			< 0.6		< 0.6	< 0.6	
118	1300.2	1319.5	1518.6	907.0	1368.1	953.1	844.3	838.0	1891.0	726.1	2350.5	2700.7	1454.8
146	3330.6	3217.2	3340.9	1329.0	2747.7	1182.6	961.2	3087.7	3405.8	2188.9	5239.6	13841.6	1389.3
153	12413.8	8403.9	14142.6	6085.6	5299.3	4062.7	3665.3	6719.9	13238.8	9341.3	9126.7	60615.0	4697.3
105/132	1820.6	1091.0	1352.1	734.7	896.0	559.1	334.9	795.5	1342.4	1133.3	848.6	7574.2	376.6
132		995.4		654.4	722.6	481.6			1239.4		701.1	7075.4	
105		95.6		80.3	173.4	77.6			103.0		147.5	498.8	
141	47.0	34.7	28.9	38.3	92.6	16.3	33.5	< 0.7	54.9	43.2	45.7	< 0.7	50.0
179	622.0	379.9	468.5	267.6	294.0	114.1	97.2	398.8	273.7	425.7	580.3	3750.8	83.5
130	50.5	50.4	75.3	153.5	29.1	26.5	38.4	55.2	153.5	66.1	59.0	582.7	74.5
137/176	521.3	364.1	405.4	264.6	366.7	162.7	118.1	362.1	313.9	358.0	428.2	2135.0	512.0
138	10460.8	7540.9	12033.3	5420.5	5217.0	3735.5	3124.6	6496.7	11132.5	8129.9	9193.3	53231.6	3829.9
158	777.2	466.7	727.5	374.9	359.6	235.0	287.0	499.4	1208.1	522.9	680.2	4824.9	321.3
129/178	1084.9	815.7	1017.7	601.4	493.6	222.2	209.6	831.5	721.6	786.8	1771.5	7316.2	268.8
129		< 0.4		13.2	< 0.4	< 0.4			< 0.4		< 0.4	160.3	
178		815.7		589.4	493.6	222.2			721.6		1771.5	7169.9	
175	67.0	31.1	71.8	67.8	31.1	15.6	17.5	60.1	64.7	49.1	85.1	649.5	18.8
187	5174.0	3790.3	5188.8	2642.3	2377.2	1248.2	952.3	4152.7	2986.6	4192.2	8107.9	36290.2	1066.7
183	717.9	383.1	638.0	629.1	285.7	143.1	271.1	548.7	897.9	548.3	1093.2	6144.2	339.3
128	446.5	559.0	558.2	327.8	393.4	280.6	201.7	372.6	541.1	447.0	585.3	1562.1	324.3
185	65.8	41.9	48.1	44.9	36.1	10.5	12.5	63.7	31.8	37.7	126.0	543.1	16.0
174	669.2	337.1	479.8	400.0	316.7	145.4	118.4	395.8	382.3	431.1	422.0	3957.1	172.6
177	1697.3	990.5	1280.3	467.6	778.3	325.2	232.5	1206.5	594.9	1152.7	1483.9	10235.7	211.5
156/171/202	466.6	310.2	464.5	305.7	183.2	101.2	136.6	385.4	387.3	389.8	852.9	3536.4	173.8
156		9.9		n.a.	23.4	7.5			24.7		63.5	112.8	
171		147.6		n.a.	101.4	63.9			293.3		339.5	2266.1	
202		144.6		n.a.	55.1	27.5			60.2		430.6	1064.4	
201	96.7	89.6	103.9	71.2	52.7	21.3	20.4	97.9	40.5	80.5	367.5	814.4	40.0
172	71.3	79.3	71.1	69.1	67.4	23.0	25.9	91.2	57.5	54.2	233.7	476.3	48.4
197	30.7	27.1	32.9	25.5	14.8	5.7	7.2	32.7	22.5	34.8	145.9	295.7	10.4
180	1796.0	1093.2	1819.9	1674.5	702.5	386.6	610.5	1369.0	1697.8	1404.1	3110.5	15348.3	753.5
193	281.0	247.4	304.8	773.1	109.7	92.7	59.1	224.5	191.8	224.8	528.3	1988.8	129.0
191	44.5	45.0	28.3	48.4	< 0.4	13.1	7.5	29.2	60.8	20.6	64.3	184.9	7.8
170	1071.0	663.6	1192.1	802.4	452.6	261.8	306.2	913.4	772.2	940.9	2237.0	9692.7	367.8
199	226.1	183.9	242.4	278.7	103.6	43.9	47.7	197.7	117.2	222.4	750.6	2371.9	70.2
196/203	200.1	192.7	238.7	330.9	94.4	43.8	60.0	193.4	140.3	226.3	867.3	2069.3	92.2
189	< 0.5	21.2	< 0.5	34.5	13.0	8.5	7.8	14.0	< 0.5	14.8	58.9	< 0.5	16.0
195/208	60.1	57.8	84.1	63.7	27.3	18.4	14.1	62.8	37.0	85.0	280.6	600.1	22.2
194	168.4	161.8	204.3	355.7	80.2	34.8	60.9	177.0	116.8	187.5	874.1	1987.4	96.5
ΣCB	66497	47615	67580	37109	36552	22615	18319	39776	62076	50275	62498	331906	22672
HCB	340.4	923.6	891.3	584.5	518.0	656.9	510.6	83.6	1286.1	508.5	366.6	243.4	1046.9
DDE	5026.6	4804.6	4459.5	9978.6	3838.7	2427.5	5367.9	2439.0	23415.6	3247.0	4088.8	15318.6	12179.0
DDD	1202.7	53.4	39.5	2219.3	18.7	2088.6	11.7	1947.3	7969.4	3757.9	300.0	36.6	4117.4
DDT	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3
α-HCH	< 0.8	< 0.8	< 0.8	28.1	< 0.8	40.0	< 0.8	16.7	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	138.0
γ-HCH	904.8	587.0	1424.3	242.9	1242.0	975.4	969.0	195.1	4003.9	795.1	373.4	703.3	940.1

Anhang

Fortsetzung Tabelle A5

	B 87/93	B89/95	18891	18892	18893	18908	18909	18936	18954	18955
	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck
Lipidgehalt (%)	96.4	94.4	86.5	96.8	98.9	98.7	98.6	99.3	97.6	98.6
52	511.8	809.9	< 1.2	58.6	80.7	74.8	180.5	104.5	257.0	< 1.2
44	74.3	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
74	569.1	1079.3	5545.4	172.7	155.4	315.3	540.6	480.5	1666.5	1550.8
70	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
66/95	1183.6	1482.5	414.4	65.3	94.3	77.6	97.1	46.6	299.9	< 1.2
66	52.9	49.7			19.0	11.3	16.3	7.3		< 0.7
95	1136.2	1438.0			77.3	67.5	82.5	40.0		0.5
91	115.5	134.1	< 1.2	12.8	15.3	19.7	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
92	664.6	844.0	< 1.2	55.7	86.9	77.0	106.8	78.6	141.4	< 1.2
90/101	1140.3	921.1	1402.6	321.3	375.9	455.8	782.9	535.0	1255.1	341.8
99	1527.6	2136.5	18116.5	621.4	525.5	1183.2	3047.5	1482.8	7757.9	4730.6
97	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	27.8	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
136	268.5	310.9	596.5	26.1	69.5	29.2	70.3	46.8	147.4	176.4
110	130.1	166.1	575.3	119.5	103.8	116.3	177.0	93.8	298.2	138.1
82/151	1100.3	1985.1	637.9	142.8	168.5	171.8	275.2	185.3	548.7	198.6
107	71.0	88.7	< 1.2	< 1.2	37.4	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
123/149	2763.0	4162.5	4677.7	597.9	620.7	716.4	1171.6	789.1	3182.2	994.5
149	2763.0	4162.5			620.7	716.4	1171.6	789.1		994.5
123	< 0.6	< 0.6			14.0	16.1	26.4	< 0.6		< 0.6
118	1542.2	1619.3	680.6	178.8	305.7	227.9	300.6	233.6	566.8	177.5
146	1707.0	2671.5	57108.8	3095.3	1501.5	3488.1	9658.3	4989.2	23542.8	21363.2
153	6511.0	11281.4	180998.1	5495.6	2320.0	6326.4	17320.9	8597.1	51366.6	53392.4
105/132	590.5	972.8	4443.0	204.3	175.9	271.0	518.7	295.3	1418.8	629.5
132	564.5	919.3			147.2	244.3	507.3	282.3		629.5
105	26.0	53.4			28.7	26.7	11.4	13.0		n.a.
141	67.5	40.4	< 0.7	< 0.7	26.3	22.0	< 0.7	25.8	< 0.7	< 0.7
179	171.0	253.2	< 0.6	21.2	7.8	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
130	88.7	156.1	801.5	13.3	29.4	32.8	74.3	58.1	235.7	138.2
137/176	254.2	1008.0	2450.3	193.0	129.8	232.8	549.0	322.6	1171.1	762.1
138	5596.1	9234.7	103028.9	4112.4	2126.6	5321.4	13114.3	7677.1	37068.9	32234.3
158	525.7	783.8	< 0.7	< 0.7	102.0	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7
129/178	382.2	614.9	13513.4	663.2	210.2	540.4	1504.9	886.7	3817.3	4469.7
129	< 0.4	< 0.4			< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4		< 0.4
178	382.2	614.9			210.2	540.4	1504.9	886.7		4469.7
175	45.8	51.4	< 0.7	14.6	6.4	12.0	< 0.7	17.7	< 0.7	< 0.7
187	1724.8	2594.3	43091.6	3731.1	1041.4	2405.7	5986.6	3474.5	16436.8	19217.4
183	529.5	780.0	10374.2	613.4	140.8	334.7	1010.8	503.4	2922.4	3445.2
128	445.1	603.4	7330.5	283.1	180.1	413.6	859.0	574.0	2651.2	1932.0
185	20.4	33.6	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
174	192.7	345.4	< 0.7	37.4	29.8	41.2	62.3	41.1	162.4	< 0.7
177	394.7	636.2	5146.2	595.7	261.3	457.0	1012.0	598.0	2668.1	2055.4
156/171/202	217.8	360.3	4644.9	328.8	70.6	160.7	427.2	233.4	1280.1	1652.9
156	18.5	15.3			n.a.	29.1	59.1	47.2		123.0
171	150.1	269.4			n.a.	68.7	215.7	95.2		770.3
202	44.4	66.5			n.a.	60.9	141.0	88.4		722.1
201	42.7	46.3	< 0.6	14.5	13.9	14.6	< 0.6	28.4	101.2	< 0.6
172	66.8	65.3	2143.0	195.9	42.8	103.7	350.5	157.9	837.9	832.5
197	12.2	17.5	265.4	40.5	7.0	13.0	< 0.5	16.9	83.0	102.9
180	1057.8	1648.1	40249.5	2018.5	378.0	1065.9	3522.1	1408.8	9846.9	12165.6
193	169.4	148.2	5067.5	264.7	65.3	171.7	470.8	231.9	1291.1	1620.8
191	24.8	18.9	169.9	16.6	4.3	9.6	29.1	15.5	85.6	51.4
170	457.9	749.3	25769.2	1263.8	265.2	716.1	2182.2	971.4	6130.9	7998.3
199	96.5	129.2	5291.7	500.7	66.6	158.3	457.2	201.3	1265.0	2100.4
196/203	110.4	154.7	6492.2	564.9	73.9	164.4	417.0	208.5	1427.5	2385.3
189	19.5	24.8	< 0.5	21.0	7.4	12.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
195/208	25.7	37.2	1767.2	171.2	24.4	58.3	137.1	74.3	441.9	638.7
194	113.5	158.5	6415.3	541.0	69.2	143.3	384.5	180.9	1290.1	2221.0
ΣCB	33324	51359	559209	27389	12045	26157	66799	35867	183664	179717
HCB	987.8	1692.1	192.1	< 0.4	< 0.4	18.5	36.7	< 0.4	< 0.4	< 0.4
DDE	11549.9	21922.9	12265.3	1039.5	1086.4	1984.9	2558.3	2731.0	7367.9	4220.9
DDD	5925.4	11185.9	89.57	66.10	69.53	50.12	21.19	n.a.	84.02	68.32
DDT	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3	< 5.3
α-HCH	23.2	< 0.8	11.24	6.41	< 0.8	< 0.8	7.13	n.a.	0.97	10.70
γ-HCH	6562.1	2136.2	14.27	6.04	15.37	12.33	24.96	n.a.	5.69	4.44

Anhang

Tabelle A6: CB- und Pestizidzusammensetzungen (mol%) in Speckproben neonater (m+w), subadulter (m+w) und adulter (w) Schweinswale aus der Nordsee. Ergebnisse der Varianzanalyse. CB geordnet nach der Elutionsfolge von einer SE-54-Kapillare. Durch MDGC bestimmte CB sind zusätzlich als Kongenerengruppen enthalten, z. B. CB 129 und 178 auch als [129/178].

CB	neonat (m + w) [N]				subadult (m + w) + adult m [S]				adult w [W]				Varianzanalyse Tukey-Typ-Test (Kruskal-Wallis)		
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	p	N/W	S/W
44	6	0.07	0.00	0.20	12	0.02	0.00	0.37	7	0.17	0.00	0.24	0.641		
52	7	2.28	1.32	2.89	12	1.70	0.84	2.89	7	0.66	0.51	2.36	0.007	N>W**	
66	5	0.21	0.08	0.37	6	0.18	0.04	0.28	4	0.17	0.10	0.20	0.724		
70	6	0.00	0.00	0.01	12	0.00	0.00	0.01	7	0.00	0.00	0.01	0.997		
74	6	1.18	0.50	2.37	12	0.80	0.16	4.13	7	0.46	0.43	3.68	0.131		
91	6	0.36	0.31	0.47	12	0.36	0.15	0.45	7	0.22	0.11	0.43	0.005	N>W*	
92	6	2.43	2.12	2.73	12	2.04	1.46	2.58	7	1.28	0.99	2.24	0.001	N>W***	
95	5	3.50	3.00	3.76	6	3.25	2.40	4.21	4	1.65	0.93	3.40	0.078		
97	6	0.00	0.00	0.01	12	0.00	0.00	0.08	7	0.00	0.00	0.15	0.734		
99	6	6.08	4.71	7.43	12	4.86	4.23	6.45	7	3.39	2.66	6.33	0.006	N>W*	
101	6	2.68	2.04	4.01	12	2.15	0.66	4.87	7	1.31	0.52	2.53	0.036	N>W*	
105	5	0.38	0.14	0.48	6	0.28	0.06	0.47	4	0.22	0.15	0.24	0.457		
107	6	0.21	0.00	0.27	12	0.21	0.00	0.76	7	0.23	0.14	0.67	0.733		
110	6	0.58	0.56	1.26	12	0.65	0.52	0.97	7	0.75	0.58	1.13	0.575		
118	6	4.07	2.30	4.86	12	3.09	0.68	5.49	7	2.28	0.81	3.76	0.101		
128	6	1.17	0.90	1.43	12	1.12	0.55	1.60	7	0.91	0.47	1.02	0.107		
129	5	0.00	0.00	0.02	6	0.00	0.00	0.00	4	0.04	0.00	0.05	0.441		
130	6	0.18	0.07	0.21	12	0.14	0.08	0.69	7	0.16	0.09	0.41	0.904		
132	6	2.30	2.13	2.38	12	2.05	1.39	2.74	7	1.88	1.12	2.25	0.016	N>W*	
136	6	0.95	0.83	1.12	12	0.93	0.51	1.48	7	0.84	0.51	1.28	0.422		
138	6	16.45	15.10	17.78	12	16.11	14.27	18.91	7	15.37	13.47	17.44	0.499		
141	6	0.08	0.04	0.21	12	0.07	0.00	0.26	7	0.04	0.00	0.13	0.575		
146	6	4.97	4.62	7.52	12	6.18	2.85	8.11	7	5.97	3.58	8.38	0.738		
149	6	9.54	9.00	10.82	12	9.13	5.47	10.54	7	7.57	4.05	10.12	0.017	N>W**	
151	6	3.37	3.11	3.87	12	3.73	3.21	4.38	7	3.37	2.94	4.03	0.056		
153	6	18.74	16.32	20.89	12	18.04	13.99	20.93	7	16.65	14.60	19.97	0.353		
156	5	0.06	0.02	0.07	6	0.04	0.00	0.07	3	0.07	0.03	0.10	0.291		
158	6	1.02	0.99	1.13	12	0.98	0.80	2.18	7	1.17	0.82	1.45	0.397		
170	6	1.32	1.05	1.53	12	1.70	1.14	2.08	7	2.61	1.87	3.58	0.000	W>N**	W>S**
171	5	0.38	0.28	0.48	6	0.39	0.28	0.56	3	0.61	0.43	0.68	0.192		
172	6	0.10	0.08	0.17	12	0.16	0.09	0.20	7	0.21	0.11	0.37	0.007	W>N**	
174	6	0.79	0.64	0.83	12	0.84	0.43	1.10	7	1.04	0.68	1.19	0.096		
175	6	0.07	0.05	0.09	12	0.09	0.00	0.15	7	0.17	0.10	0.20	0.007	W>N**	
177	6	1.83	1.28	1.98	12	2.00	1.49	2.64	7	2.70	1.26	3.08	0.031	W>N*	
178	5	1.21	0.98	1.46	6	1.57	1.35	1.79	4	2.16	1.59	2.83	0.007	W>N**	
179	6	0.61	0.50	0.70	12	0.76	0.59	0.96	7	0.97	0.72	1.13	0.002	N>W**	
180	6	2.00	1.71	2.28	12	2.54	1.92	3.28	7	4.57	2.79	4.98	0.000	W>N***	
183	6	0.78	0.63	0.88	12	0.99	0.78	1.33	7	1.72	1.09	1.85	0.000	W>N***	
185	6	0.09	0.05	0.56	12	0.10	0.07	0.28	7	0.16	0.07	0.20	0.069		
187	6	5.59	5.36	6.86	12	7.73	5.23	9.20	7	10.69	7.12	12.97	0.000	W>N***	
189	6	0.03	0.00	0.04	12	0.04	0.00	0.08	7	0.06	0.00	0.10	0.279		
191	6	0.06	0.00	0.07	12	0.04	0.00	0.09	7	0.09	0.04	0.13	0.015		W>S*
193	6	0.47	0.41	0.58	12	0.46	0.30	0.63	7	0.72	0.45	2.08	0.022		W>S**
194	6	0.17	0.15	0.25	12	0.33	0.22	0.61	7	0.78	0.37	1.42	0.000	W>N**	W>S*
197	6	0.03	0.00	0.05	12	0.05	0.00	0.09	7	0.09	0.07	0.23	0.000	W>N***	
199	6	0.23	0.17	0.31	12	0.36	0.28	0.50	7	0.73	0.44	1.21	0.000	W>N**	W>S**
201	6	0.13	0.08	0.16	12	0.18	0.11	0.29	7	0.25	0.16	0.59	0.000	W>N***	
202	5	0.17	0.12	0.18	6	0.22	0.15	0.30	3	0.50	0.32	0.69	0.010	W>N**	
203	6	0.21	0.17	0.29	12	0.36	0.26	0.45	7	0.76	0.45	1.39	0.000	W>N**	W>S*
208	6	0.08	0.05	0.10	12	0.11	0.07	0.19	7	0.18	0.16	0.45	0.000	W>N**	W>S*
[129/178	6	1.24	0.98	1.46	12	1.57	1.35	2.02	7	2.15	1.56	2.83	0.000	W>N***	S>W***]
137/176	6	0.80	0.52	0.93	12	0.77	0.55	1.70	7	0.70	0.64	0.99	0.702		
[156/171/202	6	0.57	0.45	0.73	12	0.71	0.50	0.88	7	1.02	0.78	1.36	0.000	W>N***	
[66/95	6	3.62	3.19	4.08	12	3.00	1.53	4.48	7	1.69	1.08	3.58	0.005	N>W*	

Pestizid	neonat [N]				subadult (m + w) + adult m [S]				adult w [W]				Varianzanalyse Tukey-Typ-Test (Kruskal-Wallis)		
	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	n	Median	Min	Max	p	N/W	S/W
HCB	7	10.61	6.52	13.91	11	9.22	4.55	14.50	7	4.48	1.49	8.54	0.009	N>W**	
DDE	7	42.31	29.49	85.99	11	65.43	29.38	75.43	7	74.68	39.08	93.96	0.188		
DDD	7	30.44	0.03	39.73	11	16.71	0.33	31.19	7	17.00	0.22	45.23	0.645		
α-HCH	7	0.33	0.01	1.05	11	0.01	0.00	0.99	7	0.03	0.00	0.36	0.080		
γ-HCH	7	17.84	0.56	30.26	11	19.63	3.55	38.94	7	7.28	1.86	15.55	0.071		

Anhang

Tabelle A7: Lipidgehalte (Gewichts-%) und Lipidzusammensetzungen der Organextrakte (TG: Triglyceride, FFA: freie Fettsäuren, ST: Sterole, AMPL: Aceton-mobile Polarlipide, PL: Phospholipide, Σ Neutral: TG + FFA + ST).

Tier-Nr.	Organ	Lipid- gehalt (Gewichts-%)	Lipidbestandteile (Gewichts-% des Gesamtlipidgehalts)					Σ Neutral	Tier-Nr.	Organ	Lipid- gehalt (Gewichts-%)	Lipidbestandteile (Gewichts-% des Gesamtlipidgehalts)					Σ Neutral
			TG	FFA	ST	AMPL	PL					TG	FFA	ST	AMPL	PL	
18281	B	0.6	91.1	5.6	1.7	1.7	0.0	98.3	18784	L	4.6	0.0	72.6	26.0	1.3	0.0	98.7
18287	B	1.8	0.0	0.0	49.7	50.3	0.0	49.7	18271	L	26.6	96.9	2.5	0.6	0.0	0.0	100.0
18494	B	0.2	0.0	7.0	82.2	10.8	0.0	89.2	18276	L	7.8	9.8	49.3	3.4	32.9	4.5	62.6
18247	B	0.04	10.0	18.9	56.4	14.7	0.0	85.3	18682	L	3.4	0.0	58.7	12.9	4.4	24.0	71.6
18289	B	0.1	10.7	0.0	55.8	33.5	0.0	66.5	18865	L	4.0	0.0	89.6	10.4	0.0	0.0	100.0
18297	B	1.4	15.7	35.2	45.1	4.0	0.0	96.0	18831	L	26.6	54.7	40.2	2.9	2.2	0.0	97.8
18552	B	0.1	4.0	5.3	90.8	0.0	0.0	100.0	18281	L	6.1	0.0	73.4	7.8	1.5	17.3	81.2
n		7	7	7	7	7	7	7	18287	L	5.8	0.0	51.1	15.0	4.8	29.2	66.0
Median		0.2	10.0	5.6	55.8	10.8	0.0	89.2	18298	L	6.5	0.0	81.8	5.9	2.9	9.5	87.7
Min		0.0	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0	49.7	18494	L	11.1	2.1	67.3	13.5	3.0	14.1	82.9
Max		1.8	91.1	35.2	90.8	50.3	0.0	100.0	18247	L	3.5	0.0	45.5	12.4	2.5	39.6	57.9
									18744	L	11.0	1.1	83.4	2.5	2.1	10.9	87.0
18784	G	12.5	0.0	8.4	22.2	51.4	18.0	30.6	18289	L	2.1	1.1	29.0	16.1	0.0	53.8	46.2
18271	G	9.5	0.0	7.2	41.9	0.0	50.9	49.1	18297	L	8.5	1.7	82.7	0.0	0.0	15.6	84.4
18276	G	8.1	0.0	12.4	35.6	0.0	52.0	48.0	18552	L	6.0	4.2	41.0	0.0	0.0	54.8	45.2
18682	G	10.3	0.0	4.5	34.6	2.9	58.0	39.1	816	L	8.0	1.2	65.0	11.4	0.0	22.3	77.7
18865	G	15.0	0.0	6.0	32.7	0.0	61.3	38.7	802	L	20.9	0.9	68.7	6.7	2.2	21.5	76.3
18831	G	4.9	6.0	5.8	38.6	3.2	46.4	50.4	810	L	11.1	12.8	64.4	3.3	0.0	19.4	80.6
18281	G	16.9	0.0	0.0	31.7	0.0	68.3	31.7	822	L	9.2	0.0	63.0	6.2	0.0	30.8	69.2
18287	G	26.0	0.0	6.4	29.4	15.6	48.5	35.9	n		19	19	19	19	19	19	19
18298	G	11.8	0.0	3.9	36.1	0.0	60.0	40.0	Median		7.8	1.1	64.4	6.7	1.5	17.3	80.6
18494	G	17.3	0.0	0.0	28.3	24.1	47.6	28.3	Min		2.1	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	45.2
18247	G	11.2	0.0	5.0	33.3	1.4	60.3	38.3	Max		26.6	96.9	89.6	26.0	32.9	54.8	100.0
18744	G	14.6	1.6	3.6	36.4	3.5	54.9	41.7									
18289	G	17.7	0.0	0.0	32.1	3.5	64.5	32.1	18784	F	76.9	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
18297	G	12.5	0.0	6.7	31.1	4.8	57.3	37.9	18271	F	50.5	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
18552	G	11.5	1.0	3.6	34.6	0.0	60.8	39.2	18276	F	49.2	98.7	1.3	0.0	0.0	0.0	100.0
816	G	15.1	0.0	1.0	35.8	0.0	63.1	36.9	18682	F	86.9	89.3	10.7	0.0	0.0	0.0	100.0
802	G	12.4	0.0	5.4	25.5	23.0	46.1	30.9	18865	F	87.4	84.4	15.6	0.0	0.0	0.0	100.0
810	G	9.6	3.6	2.8	32.6	2.6	58.4	39.0	18831	F	61.4	86.8	13.2	0.0	0.0	0.0	100.0
822	G	11.0	0.0	2.9	42.8	0.0	54.4	45.6	18281	F	84.8	94.9	5.1	0.0	0.0	0.0	100.0
n		19	19	19	19	19	19	19	18287	F	92.5	86.8	13.2	0.0	0.0	0.0	100.0
Median		12.4	0.0	4.5	33.3	2.6	57.3	38.7	18494	F	93.3	90.7	9.3	0.0	0.0	0.0	100.0
Min		4.9	0.0	0.0	22.2	0.0	18.0	28.3	18247	F	87.0	97.5	2.5	0.0	0.0	0.0	100.0
Max		26.0	6.0	12.4	42.8	51.4	68.3	50.4	18744	F	92.6	97.6	0.0	0.0	2.4	0.0	97.6
									18289	F	84.4	89.5	3.4	0.4	6.8	0.0	93.2
18552	M	54.9	92.5	0.0	0.0	7.5	0.0	92.5	18297	F	71.7	81.8	18.2	0.0	0.0	0.0	100.0
									18552	F	81.4	92.6	7.4	0.0	0.0	0.0	100.0
									816	F	94.1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
									802	F	96.5	76.7	5.8	0.0	17.5	0.0	82.5
									810	F	98.4	98.5	0.0	0.0	1.5	0.0	98.5
									822	F	96.2	86.0	10.3	0.0	3.7	0.0	96.3
									n	n	18	18	18	18	18	18	18
									Median		87.0	91.7	5.5	0.0	0.0	0.0	100.0
									Min		49.2	76.7	0.0	0.0	0.0	0.0	82.5
									Max		98.4	100.0	18.2	0.4	17.5	0.0	100.0

Anhang

Tabelle A8: Molare X/153 Verhältnisse der Nahrungsbeispiele (CRM 349: Kabeljauleberöl)

CB-Nr.	CRM 349	Hering	Mageninhalt
52	0.151	0.196	0.462
44	0.138	0.159	0.285
74	0.145	0.165	0.196
70	0.051	0.196	0.213
66/95	0.272	0.378	0.566
66	0.119	0.100	0.187
95	0.166	0.235	0.404
91	0.038	0.050	0.059
92	0.179	0.197	0.293
90/101	0.501	0.636	0.405
99	0.388	0.274	0.460
97	0.097	0.139	0.065
136	0.027	0.072	0.049
77	0.008	0.016	0.000
110	0.433	0.542	0.140
82/151	0.262	0.255	0.311
107	0.082	0.059	0.024
149	0.247	0.628	0.414
123	0.060	0.041	0.059
118	0.760	0.685	0.598
146	0.789	0.282	0.309
153	1.000	1.000	1.000
132	0.103	0.161	0.085
105	0.075	0.090	0.063
141	0.071	0.139	0.110
179	0.021	0.043	0.031
130	0.014	0.031	0.062
137/176	0.034	0.125	0.058
138	0.948	0.763	0.759
158	0.091	0.061	0.068
126/129/178	0.096	0.052	0.061
126	0.003	0.003	0.006
129	0.013	0.014	0.005
178	0.077	0.036	0.057
175	0.007	0.006	0.011
187	0.386	0.227	0.282
183	0.073	0.063	0.061
128	0.080	0.097	0.061
185	0.010	0.006	0.007
174	0.039	0.095	0.094
177	0.051	0.081	0.033
156/171/202	0.052	0.062	0.019
156	0.027	0.029	0.021
171	0.018	0.025	0.005
202	0.008	0.006	0.005
157/173/201	0.018	0.016	0.016
157	0.000	0.004	0.000
173	0.000	0.000	0.000
201	0.017	0.004	0.016
172	0.031	0.021	0.015
197	0.000	0.016	0.052
180	0.252	0.160	0.145
193	0.036	0.019	0.009
191	n.a.	0.011	0.006
170	0.146	0.072	0.077
199	0.033	0.018	0.023
169/203	0.034	0.020	0.019
189	0.004	0.003	0.008
195/208	0.010	0.003	0.007
194	0.040	0.016	0.019

Tabelle A9: Dibenzo-p-dioxin und Dibenzofurangehalte (pg/g Lipid, 2,3,7,8-substituierte) in Speckproben verschiedener Schweinswale (allgemeine Daten s. Tabelle A1).

	802	810	817	819	18236	18287	18289	18436	18494	18682	18683	18744	18772	18865
	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck	Speck
2,3,7,8-TCDD	< NWG	< NWG	0.16	< NWG	0.18	0.27	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	0.23	< NWG	< NWG	< NWG
1,2,3,7,8-PeCDD	< NWG	< NWG	0.25	0.25	0.18	0.31	0.61	0.16	0.63	0.23	0.46	< NWG	0.45	0.45
1,2,3,4,7,8-HxCDD	< NWG	< NWG	0.23	< NWG	0.09	0.24	0.31	0.11	0.14	0.10	0.58	< NWG	< NWG	0.46
1,2,3,6,7,8-HxCDD	< NWG	< NWG	0.25	< NWG	0.19	0.60	0.73	0.27	0.47	0.29	0.88	0.22	< NWG	0.99
1,2,3,7,8,9-HxCDD	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.18	0.16	0.19	0.48	0.27	1.81	0.69	0.23	0.40	0.37	1.03	< NWG	< NWG	2.15
OCDD	1.19	< 1.76	< NWG	1.76	0.68	2.34	2.26	< NWG	< NWG	0.58	2.86	< NWG	< NWG	4.42
2,3,7,8-TCDF	0.85	0.25	1.15	0.68	1.01	3.25	2.67	0.51	2.35	1.62	3.41	0.78	1.73	5.25
1,2,3,7,8-PeCDF	0.16	0.13	0.33	0.15	0.25	0.38	1.04	0.39	0.72	0.39	0.43	0.57	0.35	0.93
2,3,4,7,8-PeCDF	0.42	0.29	0.75	0.45	1.14	2.30	3.28	1.12	1.95	1.42	2.32	1.13	1.14	4.55
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.16	0.09	0.20	0.17	0.35	0.88	0.67	0.30	0.48	0.42	0.88	0.32	0.44	1.89
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.06	< NWG	0.09	0.06	0.15	0.42	0.43	0.20	0.24	0.16	0.38	0.24	0.19	0.80
1,2,3,7,8,9-HxCDF	< NWG	< NWG	0.11	< NWG	< NWG	< NWG	0.16	< NWG	< NWG	0.09	< NWG	< NWG	< NWG	0.35
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.06	0.12	0.17	0.16	0.16	0.43	0.56	0.22	0.41	0.28	0.66	0.26	0.36	0.49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.17	< NWG	0.14	0.25	0.31	1.21	0.38	0.17	0.65	0.26	1.34	< NWG	0.51	1.28
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	0.03	< NWG	< NWG	0.21	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
OCDF	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
ΣPCDD/PCDF	3.25	1.04	4.02	4.41	4.99	14.44	13.79	3.89	8.44	6.21	15.46	3.52	5.17	24.01

Nachweisgrenzen (NWG, pg/g Lipid): OCDD: 0.5 bis 1.76, OCDF: 0.56, übrige PCDF und PCDF: 0.05 bis 0.09

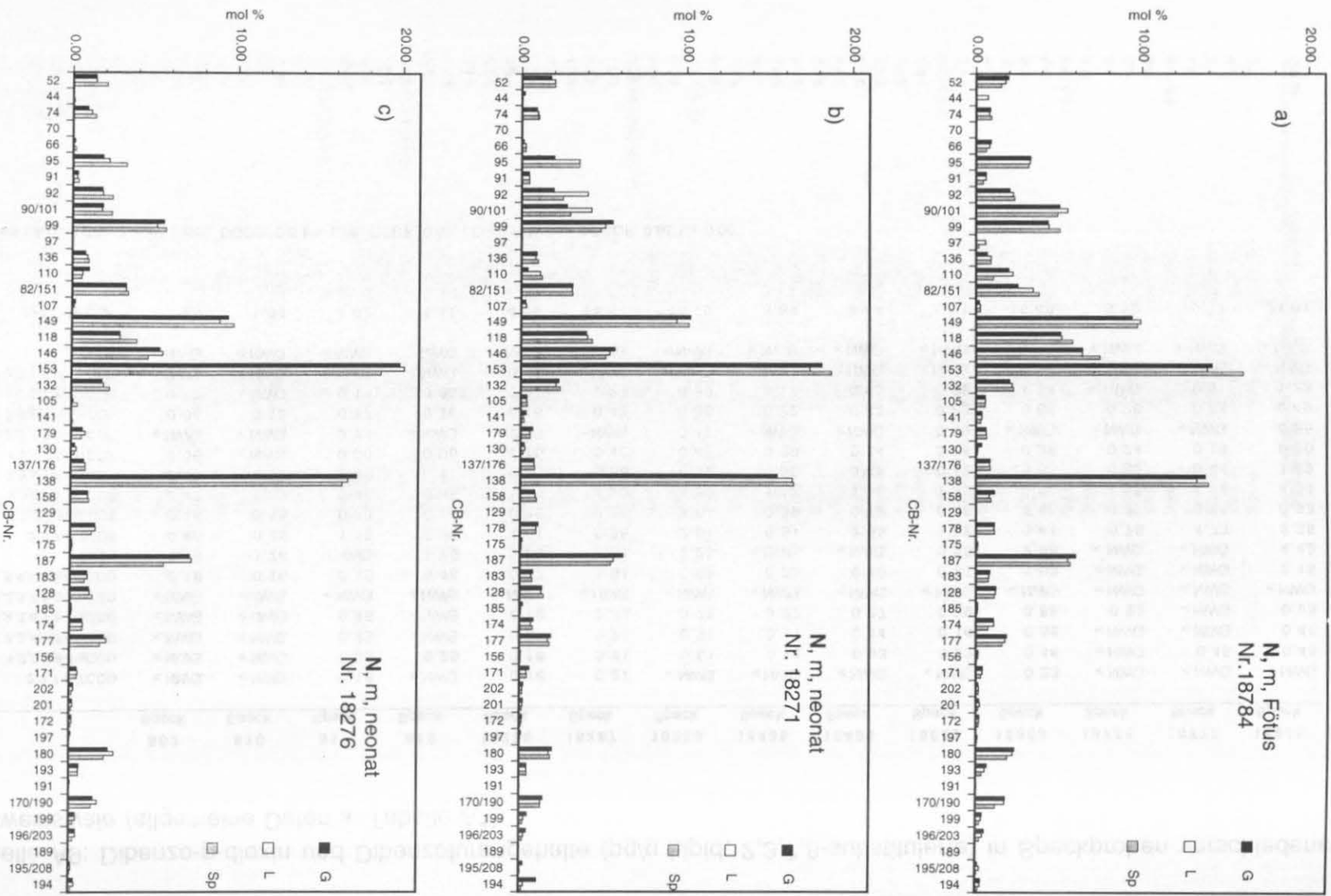
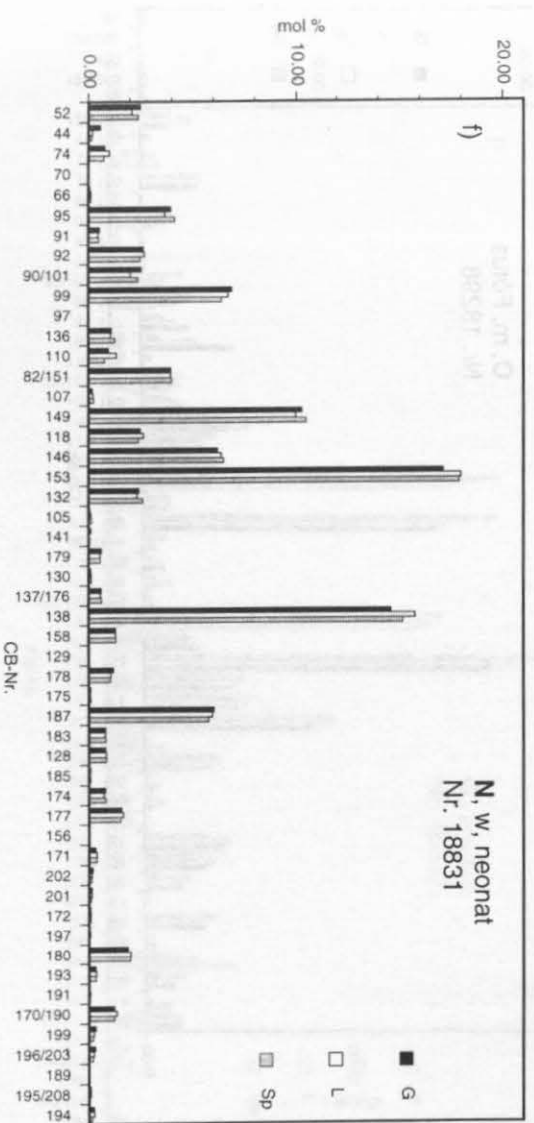
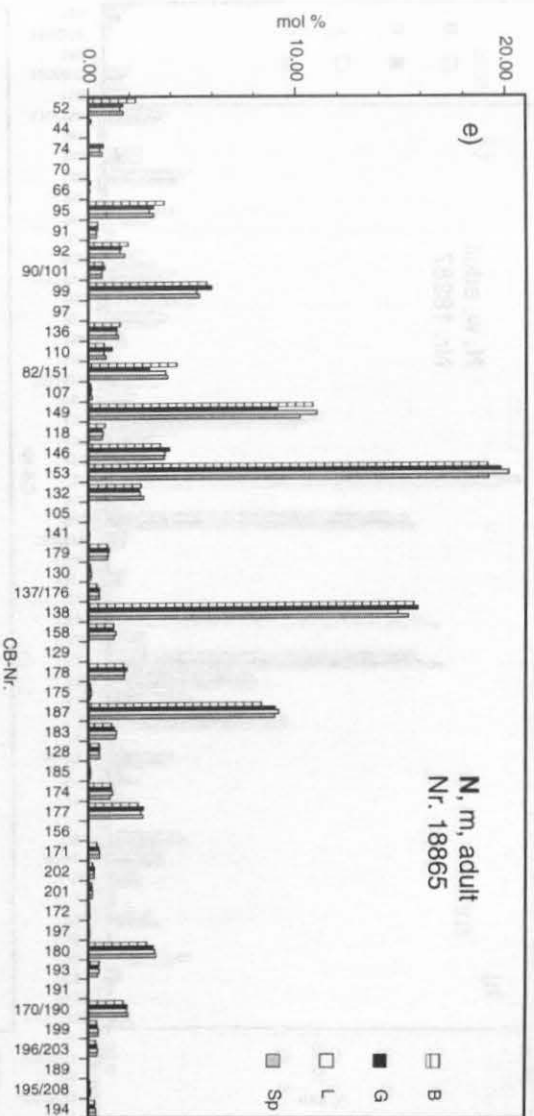
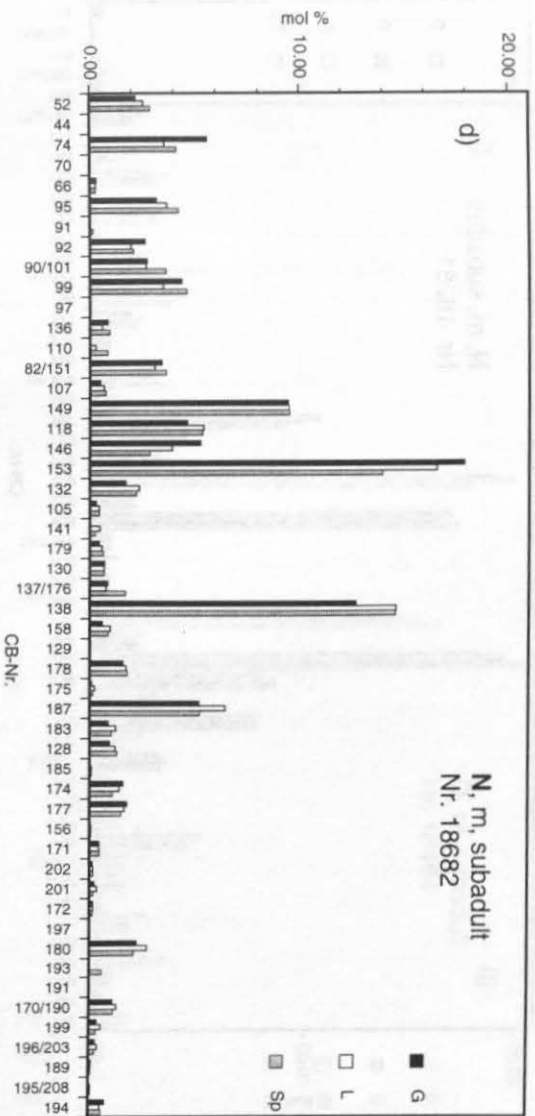
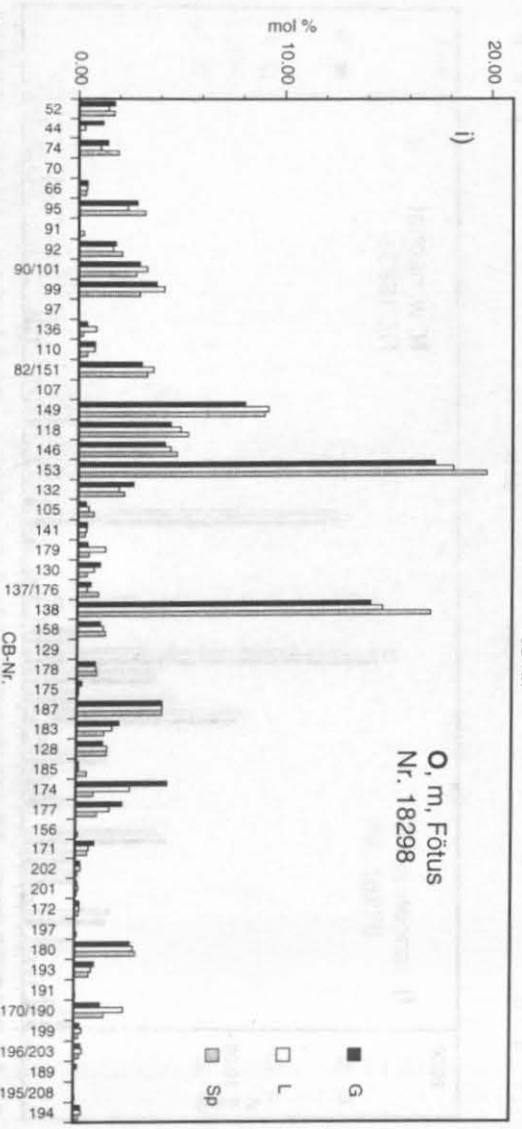
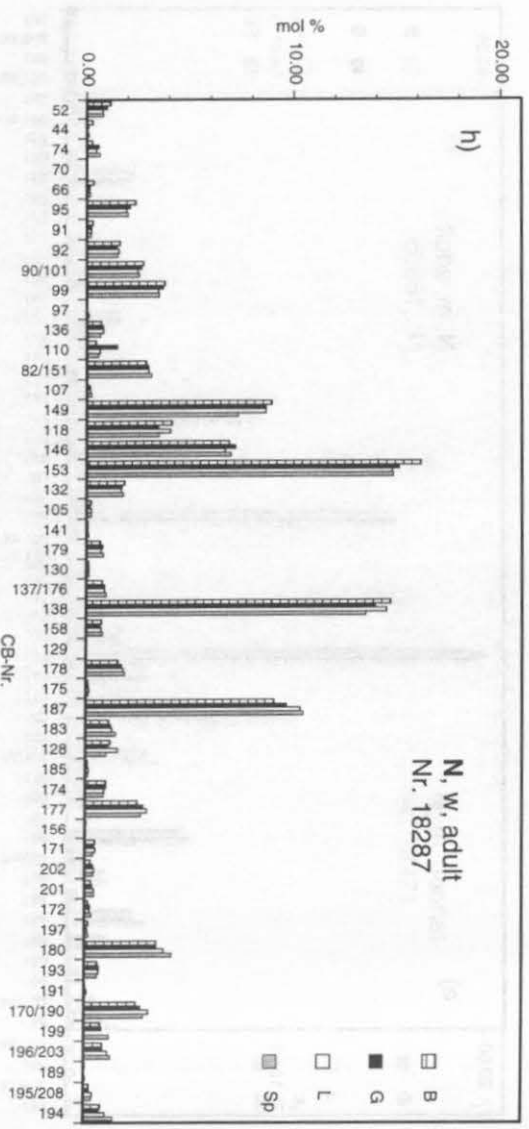
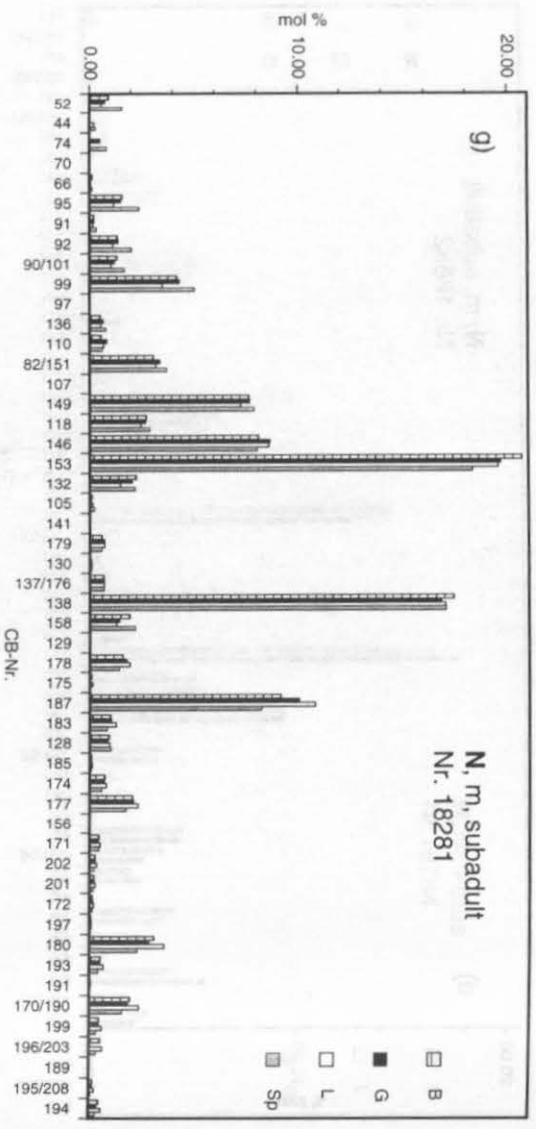
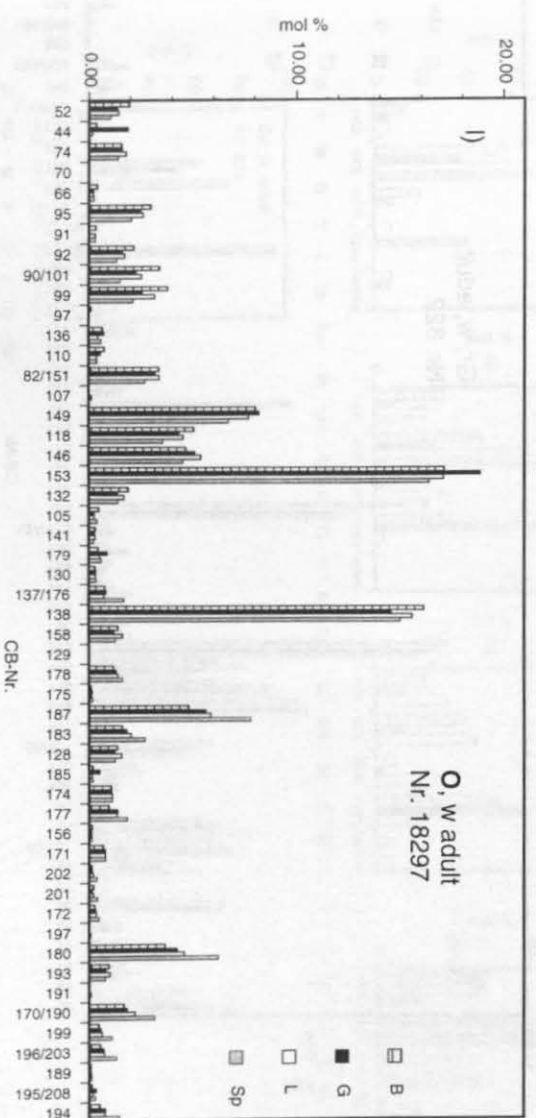
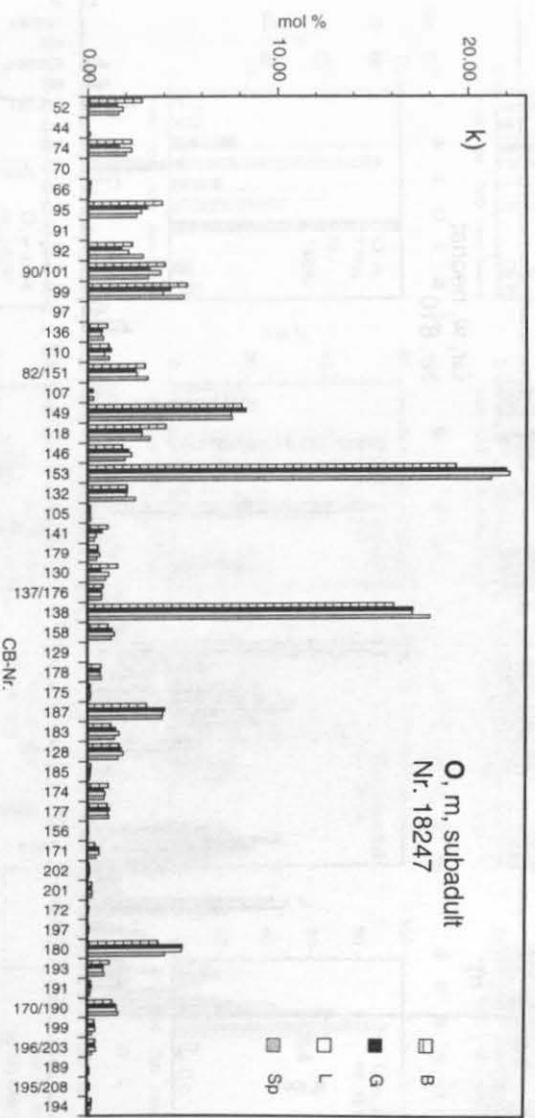
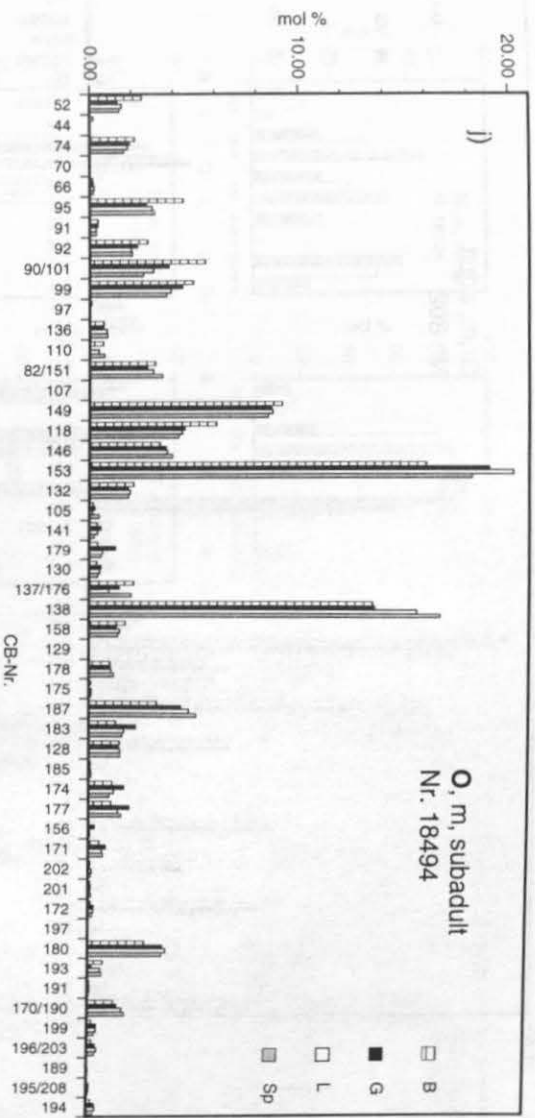
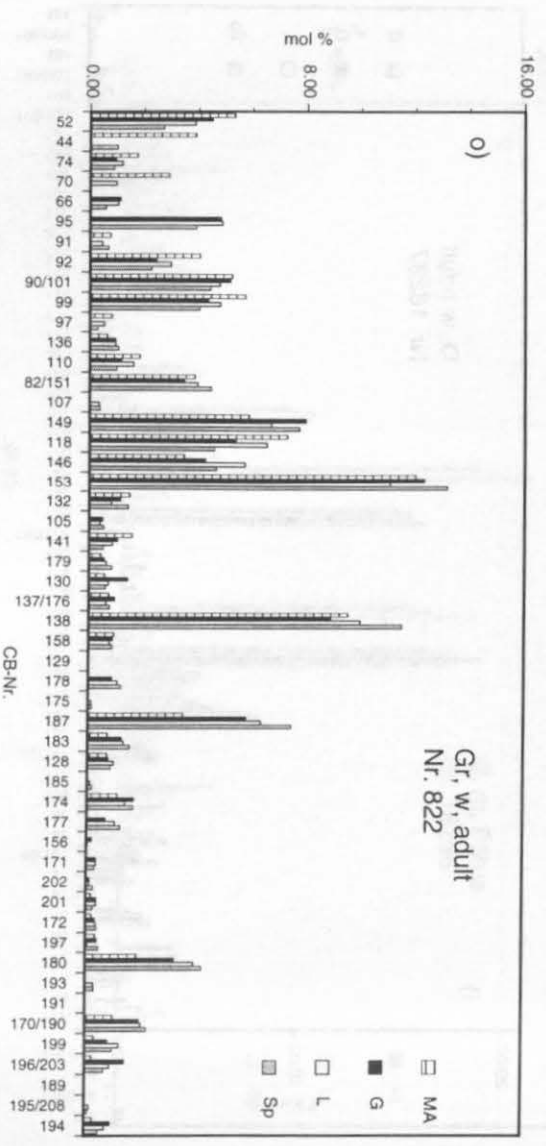
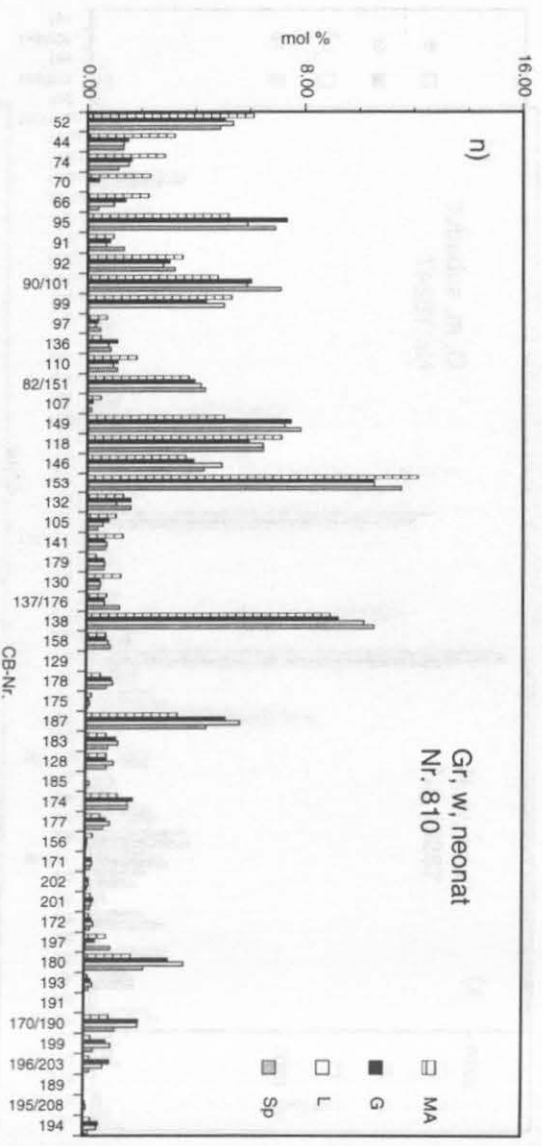
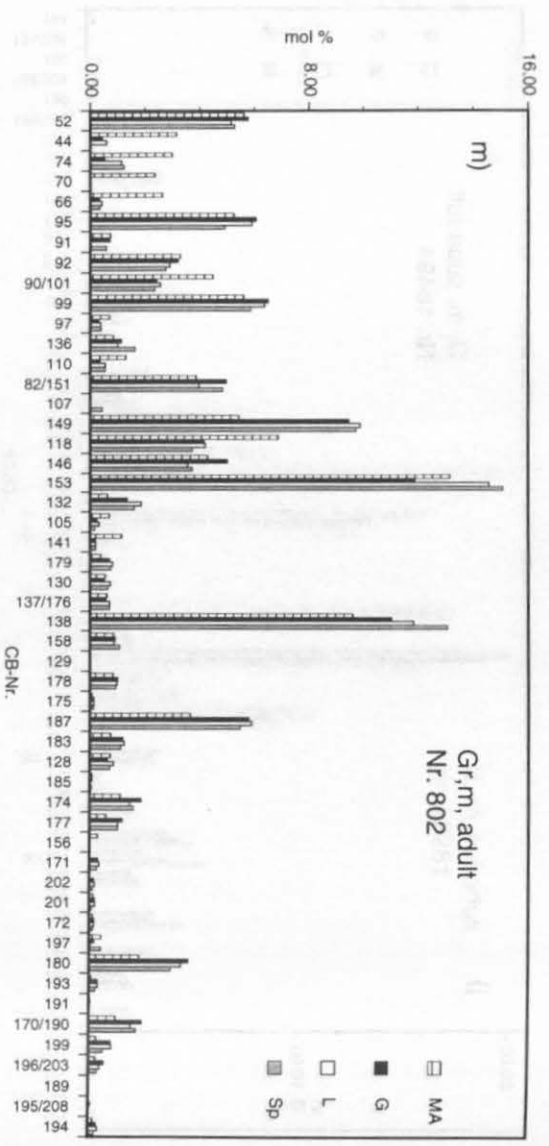


Abb. A1 a-c: CB-Zusammensetzungen (mol%) in Organproben von Schweinswalen aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern.









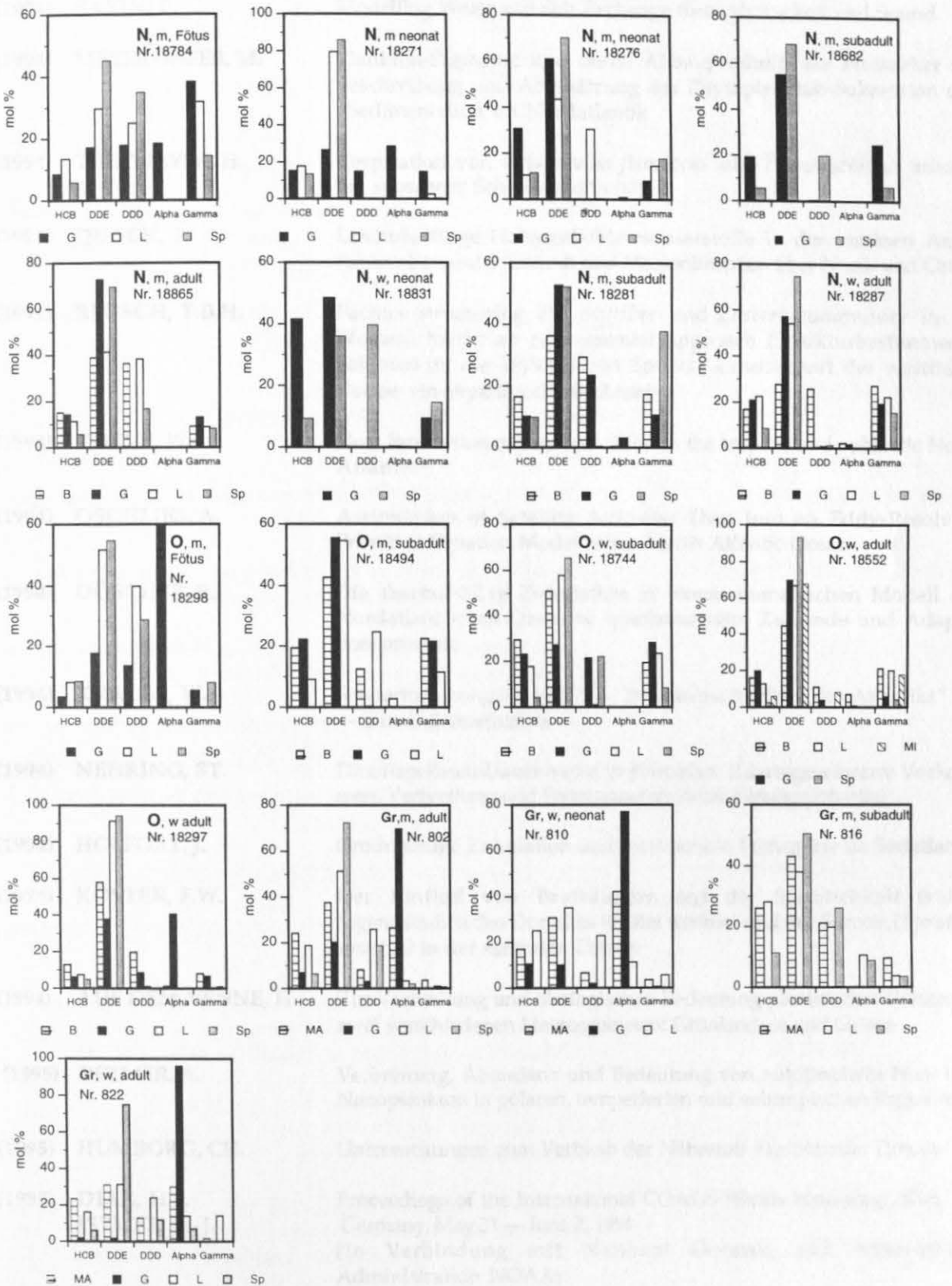


Abb. A2: Pestizidzusammensetzungen (mol%) in Organproben von Schweinswalen aus der Nordsee, Ostsee und aus grönländischen Gewässern.